

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-219052

(43)Date of publication of application : 09.08.1994

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B41M 5/40

G03F 3/10

G03F 7/004

G03F 7/34

(21)Application number : 05-275749

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.11.1993

(72)Inventor : TAKAHASHI YONOSUKE
NAKAMURA HIDEYUKI
SHINOZAKI FUMIAKI

(30)Priority

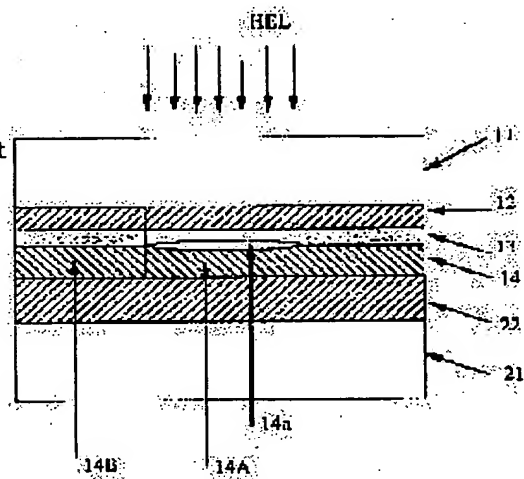
Priority number : 04297306 Priority date : 06.11.1992 Priority country : JP

(54) THERMAL TRANSFER SHEET AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermal transfer sheet having high sensitivity and high resolving power by laminating a photothermal conversion layer, a thermal release layer with a specific thickness and an image forming layer on a support and specifying the bonding strength of the image forming layer and the photothermal conversion layer.

CONSTITUTION: The image forming layer 14 of a thermal transfer sheet and the image receiving layer 22 of an image receiving element are pressed and, if necessary, heated in a contact state by a roller to laminate the image receiving element and the thermal transfer sheet each other. High density energy beam (laser beam) HEL is condensed on the photothermal conversion layer 12 on the side of the support of the thermal transfer sheet with a proper beam diameter. A recording drum is rotated at a constant speed and a recording head is moved at a constant speed in parallel to the drum and, while synchronism is taken in the direction crossing a rotary scanning direction at a right angle, laser beam modulated by an image signal subjected to color separation is scanned and recorded. The bonding strength of the image forming layer 14 and the photothermal conversion layer 12 becomes low by the irradiation with high density energy beam. It is necessary to set the average thickness of the thermal release layer 13 to 0.03-0.3 μ m.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	08.02.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	19.06.2001
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3606891
[Date of registration]	15.10.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2001-12696
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	19.07.2001
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The hot-printing sheet characterized by for the average thickness of this heat stratum disjunctum to be 0.03-0.3 micrometers in the hot-printing sheet to which the bonding strength between this image-formation layer that the light-and-heat conversion layer containing the light-and-heat conversion matter, heat stratum disjunctum, and the image formation layer containing color material are prepared in this order, are constituted, and is combined by mediation of this heat stratum disjunctum on the base material, and a light-and-heat conversion layer becomes small by high-density energy light exposure.

[Claim 2] The process and (b) high density energy light which pile up and carry out the laminating of the (a) television element to this image formation layer are irradiated in the image at this layered product using a hot printing sheet according to claim 1. The process at which the bonding strength between this light-and-heat conversion layer combined by this heat stratum disjunctum and an image formation layer is reduced, (c) -- the process which pulls apart this hot printing sheet and this television element, leaves the image formation layer of a high density ENEERUGI **** exposure field to a hot printing sheet side, and imprints the image formation layer of a high density energy light exposure field on a television element -- since -- the image formation approach characterized by changing.

[Claim 3] (a) high density energy light is irradiated in the image at this hot printing sheet using a hot printing sheet according to claim 1. The process at which the bonding strength between this light-and-heat conversion layer combined by this heat stratum disjunctum and an image formation layer is reduced, (b) The process and (c) this hot printing sheet which pile up a television element on this image formation layer, and carry out a laminating, and this television element are pulled apart. the process which leaves the image formation layer of a high density ENEERUGI **** exposure field to a hot printing sheet side, and imprints the image formation layer of a high density energy light exposure field to a television element -- since -- the image formation approach characterized by changing.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the ingredient for obtaining the Calah-proof (Direct Digital Color Proof; DDCP) in the printing field, or a mask image, and the image formation approach using it by laser record from a digital image signal especially about the hot printing sheet which makes possible image recording by the developing [dryly] method, and the image formation approach using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the GURAFIKKUA-Thu field, although the color-separation film of a lot is outputted with a lith film from a color copy and the printing version baking is performed using it, before performing this printing, the Calah-proof is created from a color-separation film and, generally the error check in a color-separation process, the need check of color correction, etc. are performed. As an ingredient for these Calah-proofs, use of a pigment is made desirable as a color material with the image formation in the printing book paper from approximation nature with printed matter. Furthermore, the dry type proof creating method which does not use a developer is demanded in recent years with the high resolution and high process stability which makes high repeatability of a halftone image possible. Moreover, the demand to the ingredient and record system which create a direct Calah-proof from a digital signal is increasing with the spread of the electronic systems in the latest process before printing (PURIPURESU field).

[0003] In order to obtain the high-definition Calah-proof, it is necessary to make the halftone dot image 150 lines / more than an inch reproduce generally. Therefore, in order to record a high-definition halftone dot from a digital signal, it is desirable to use the laser light which it can become irregular with a digital signal, and can narrow down record light thinly as a recording head. Therefore, the high record sensibility to laser light is needed for a record ingredient with the high resolution in which halftone dot reappearance is possible. It has high laser record sensibility, and an example is indicated by the Patent Publication Heisei No. 501552 [two to] official report as an approach in which high resolution and dry developing are possible. Into this official report, it is formed from the penetrable ingredient to the image formation exposure line. The base material which has the image formation surface layer which can be made into liquefaction and a fluidity at the raised temperature : It is the layer of the image formation nature of the shape of the porosity covered on the above-mentioned surface layer, or a particle. Have layer: this image formation matter of whose is what shows larger condensation reinforcement than the adhesive strength between image formation matter and the above-mentioned surface layers concerned, and a kind at least absorbs the above-mentioned exposure line among the matter in the above-mentioned layer. If a capillary tube-flow is shown in the image formation matter and an image formation surface layer is cooled by this when it changes into the heat energy which can make the matter of an image formation surface layer liquefy and the matter of the above-mentioned surface layer is liquefied The approach of using the thermal imagery formative element to which the whole layer of the image formation matter is fixed substantially is indicated.

[0004] That is, the image formation approach indicated by the Patent Publication Heisei No. 501552 [two to] official report is the approach of forming an image on the surface of a base material by combining the image formation layer of the part irradiated by the above-mentioned exposure line by the base material which consists of a penetrable ingredient to an image formation exposure line by adhesive strength stronger than adhesive strength with the image formation layer of the part which is not irradiated by the exposure line. Although it was the approach of recording an image by high density energy light scanning like laser light as an image formation exposure line, since this approach was giving the function of the laser absorption of light and thermal conversion to the image formation layer, it was difficult an approach to form a multi-colored picture image by the single wavelength light sources, such as semiconductor laser.

[0005] By the approach by the above-mentioned Patent Publication Heisei No. 501552 [two to] official report, the approach of making possible difficult multi-colored picture image formation is indicated by

JP,62-140884,A. the approach of form an image be indicate by carry out melting of the image formation layer to this official report with the heat produced by absorption of a laser beam using the ingredient with which the thermofusion mold image formation layer containing low-melt point point matter , such as a layer (light and heat conversion layer) which absorb a laser beam and be change into a heat , color material , and waxes , be prepared on the base material at this order , adhere to a television object and make it imprint . According to this approach, since it is not necessary to make an image formation layer contain a laser beam absorbing material, it is possible by imprinting the image of various hues to the same television object to form the multi-colored picture image which was excellent in the hue. However, by this approach, in order to make the imprint to the television object of an image formation layer perform at low temperature comparatively, it is necessary to make an image formation layer contain additives, such as a wax, so much in addition to color material, and, generally the thickness of an image formation layer serves as a comparatively big value of 1 micrometers or more as a result. Therefore, while the energy needed for the temperature up of an ingredient becomes large and causing the fall of laser sensibility, it becomes disadvantageous also in respect of the resolution at the time of an imprint, and it has been a serious failure when attaining utilization. In addition, the example which contains the low-melt point point matter in a television layer is also indicated for the image formation layer (ink layer) by the example 1 given [above-mentioned] in JP,62-140884,A excluding low-melt point point matter, such as a wax. In this case, since the thick taste of an image formation layer was made small, in respect of resolution, it was desirable, but heat transfer of the heat energy of laser was carried out to the thick television layer, and the big problem was left behind to record sensibility in order to carry out melting, heating and.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] High sensitivity, high resolution, high density energy material for optical recording excellent in the hue, and the image formation approach using it are offered by dry type. By the laser beam modulated especially by the digital image signal, the ingredient for creating the high Calah-proof of printed matter approximation nature direct and an approach are offered.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The light-and-heat conversion layer in which the purpose of this invention contains the light-and-heat conversion matter on 1. base material, In the hot printing sheet to which the bonding strength between this image formation layer that heat stratum disjunctum and the image formation layer containing color material are prepared in this order, are constituted, and is combined by mediation of this heat stratum disjunctum, and a light-and-heat conversion layer becomes small by high density energy light exposure The hot printing sheet characterized by the average thickness of this heat stratum disjunctum being 0.03-0.3 micrometers, And the process and (b) high density energy light which put (a) television element on this image formation layer, and carry out a laminating to 2. above-mentioned 1. using the hot printing sheet of a publication are irradiated in the image at this layered product. The process at which the bonding strength between this light-and-heat conversion layer combined by this heat stratum disjunctum and an image formation layer is reduced, (c) Pull apart this hot printing sheet and this television element, and it leaves the image formation layer of a high density ENEERUGI **** exposure field to a hot printing sheet side. the process which imprints the image formation layer of a high density energy light exposure field on a television element -- since -- the image formation approach characterized by changing -- or 3. The image is irradiated to (a) high density energy light on this hot printing sheet at above-mentioned 1. using the hot printing sheet of a publication. The process at which the bonding strength between this light-and-heat conversion layer combined by this heat stratum disjunctum and an image formation layer is reduced, (b) The process and (c) this hot printing sheet which pile up a television element on this image formation layer, and carry out a laminating, and this television element are pulled apart. the process which leaves the image formation layer of a high density ENEERUGI **** exposure field to a hot printing sheet side, and imprints the image formation layer of a high density energy light exposure field to a television element -- since -- it

was attained more by the image formation approach characterized by changing.

[0008] Below, the example of the suitable mode of this invention is shown.

[0009] (1) The light-and-heat conversion layer which contains the light-and-heat conversion matter on a base material, the heat stratum disjunctum whose average thickness is 0.03–0.3 micrometers, image containing color material The above-mentioned drawing characterized by carrying out the laminating of the television element at this hot printing sheet just before the hot printing sheet with which it comes to prepare the formative layer in this order, and a high density energy light exposure The image formation approach.

[0010] (2) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by being what the fall of the bonding strength between the light-and-heat conversion layer by high density energy light exposure and an image formation layer depends more than a kind of the bonding strength fall between heat stratum disjunctum and a light-and-heat conversion layer, the bonding strength fall between heat stratum disjunctum and an image formation layer, or a cohesive-force fall of heat stratum disjunctum.

[0011] (3) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by the above-mentioned heat stratum disjunctum containing the ingredient of thermal change temperature lower than the thermal change temperature of the above-mentioned light-and-heat conversion layer ingredient.

[0012] (4) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the thermal change of the above-mentioned heat stratum disjunctum is characterized by being a pyrolysis.

[0013] (5) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the above-mentioned heat stratum disjunctum is characterized by including a polymer.

[0014] (6) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by the thing for which the polymer in the above-mentioned heat stratum disjunctum was chosen from a nitrocellulose and chlorinated polyolefins, and which is a kind at least.

[0015] (7) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the above-mentioned heat stratum disjunctum is characterized by including an exoergic resolvability low molecular weight compound in addition to a polymer.

[0016] (8) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by the above-mentioned exoergic resolvability low molecular weight compound being a generation-of-gas nature compound.

[0017] (9) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the exoergic resolvability compound in the above-mentioned heat stratum disjunctum is characterized by being the low molecular weight compound which has pyrolysis temperature at 280 degrees C or less.

[0018] (10) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by the thing for which the exoergic resolvability compound in the above-mentioned heat stratum disjunctum was chosen from the diazonium compound and the azide compound, and which is a kind at least.

[0019] (11) the form according [the thermal change of the above-mentioned light-and-heat conversion layer] to a pyrolysis and/or fusion -- a status change -- the above-mentioned hot printing sheet characterized by being-izing, and the image formation approach.

[0020] (12) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which thermal change temperature of the above-mentioned light-and-heat conversion layer is characterized by the thing high 20 degrees C or more compared with the thermal change temperature of the above-mentioned heat stratum disjunctum.

[0021] (13) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the light-and-heat conversion ingredient in the above-mentioned light-and-heat conversion layer is characterized by being carbon black and/or graphite.

[0022] (14) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the light-and-heat conversion ingredient in the above-mentioned light-and-heat conversion layer is characterized

by being infrared absorption coloring matter.

[0023] (15) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by containing the binder with which the inside of the above-mentioned light-and-heat conversion layer consists of a water-soluble polymer or an alcoholic fusibility polymer.

[0024] (16) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by the average thickness of the above-mentioned light-and-heat conversion layer being 0.05-2 micrometers.

[0025] (17) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by the rate of light absorption in the high density energy light wave length of the above-mentioned light-and-heat conversion layer being 70% or more.

[0026] (18) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by the above-mentioned base material consisting of a penetrable ingredient about high density energy light.

[0027] (19) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the above-mentioned base material is characterized by being polyethylene terephthalate.

[0028] (20) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the above-mentioned image formation layer is characterized by including color material and a polymer-binder.

[0029] (21) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the above-mentioned image formation layer is characterized by including the polymer of average molecular weight 5,000-100,000 as a binder.

[0030] (22) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by the weight ratios of the color material in the above-mentioned image formation layer and a binder being 1:5-10:1.

[0031] (23) The hot printing sheet and the image formation approach of the above to which the above-mentioned image formation layer is characterized by containing a **** agent in addition to color material and a binder. [0032] (24) The thickness of the above-mentioned image formation layer is 0.1-1.

The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by being mum.

[0033] (25) The above-mentioned image formation approach that the above-mentioned television element is characterized by consisting of the television layer in which it was prepared a television base material and on it.

[0034] (26) The above-mentioned television layer is VIK. - To law (Vicat law) The above-mentioned image formation approach characterized by forming the softening temperature to depend of the polymer 80 degrees C or less.

[0035] (27) The above-mentioned image formation approach that the above-mentioned television layer is characterized by including a polymer-binder, a photopolymerization nature monomer, and a photopolymerization initiator.

[0036] (28) The above-mentioned image formation approach that thickness of the above-mentioned television base material is characterized by being 10-400 micrometers.

[0037] (29) The above-mentioned image formation approach that the laminating of the hot printing sheet and television object in front of the above-mentioned high density energy optical recording is characterized by being carried out by the heating roller with a skin temperature of 130 degrees C or less.

[0038] (30) The hot printing sheet and the image formation approach of the above characterized by carrying out the laminating of the hot printing sheet of the second hue (q), repeating the process of high density energy optical recording and exfoliation development, and forming a multi-colored picture image on a television element on the television element with which it was pulled away from the hot printing sheet after high density energy optical recording, and the image of the first hue (p) was formed.

[0039] (31) The above-mentioned image formation approach characterized by being pulled away from a hot printing sheet after high density energy optical recording, carrying out the laminating of the television element with which the image was formed on the television layer to the last image base material, pulling apart a television element and the last image base material subsequently, and imprinting an image to the last image base material in the state of a television layer and one.

[0040] (32) The above-mentioned image formation approach characterized by the above-mentioned high density energy light being laser light.

[0041] (33) The above-mentioned image formation approach characterized by the above-mentioned high density energy light being semiconductor laser light.

[0042] (34) The above-mentioned image formation approach characterized by condensing in beam diameter of 5-50 micrometers on a light-and-heat conversion layer, and scanning and recording the above-mentioned laser light at a rate with a rate of 1m [/second] or more.

[0043] This invention is explained to a detail with reference to the drawing to attach. Drawing 1 is the sectional view showing typically the cross section of an example of the hot printing sheet used by the image formation approach of this invention. In drawing 1 , the light-and-heat conversion layer 12 and the heat stratum disjunctum 13 are formed on a base material 11, the image formation layer 14 is further formed on it, and the hot printing sheet 1 is constituted.

[0044] Drawing 2 is the sectional view showing typically the cross section of an example of the television element 2 used by this invention. In drawing 2 , the television layer 22 is formed on the television base material 21, and the television element 2 is constituted.

[0045] For drawing 3 , a hot printing sheet is RAMINE to a television element. - The condition of having been carried out is shown typically. 11 -- in a hot printing sheet base material and 12, an image formation layer and 21 show a television element base material, and, as for a light-and-heat conversion layer and 13, 22 shows a television layer, as for heat stratum disjunctum and 14.

[0046] Drawing 4 is shown typically [the appearance of the hot printing sheet after laser record] one example. 11 -- in a hot printing sheet base material and 12, an image formation layer and 21 show a television element base material, and, as for a light-and-heat conversion layer and 13, 22 shows a television layer, as for heat stratum disjunctum and 14. Moreover, the image formation layer of the exposure section and the non-irradiating section and 14a show typically the adhesive strength fall part [according / high density energy light (laser light etc.) and 14B / to an exposure] according [HEL] to 14A respectively.

[0047] Drawing 5 shows typically the appearance of the hot printing sheet at the time of exfoliation development. In 11, heat stratum disjunctum and 21 show a television element base material, and, as for a hot printing sheet base material and 12, 22 shows a television layer, as for a light-and-heat conversion layer and 13. Moreover, 14A and 14B show typically the image formation layer of the exposure section and the non-irradiating section respectively.

[0048] The base material 11 of the hot printing sheet of this invention has the work which supports mechanically a light-and-heat conversion layer, heat stratum disjunctum, and an image formation layer. While a mechanical strength is strong and has thermal resistance as the quality of the material, the quality of the material with the big resistance over an organic solvent is desirable. Moreover, when the light transmittance of a base material needs to be large, laser is further used as the light source and it narrows [as opposed to / when performing an optical exposure from a base material side / this light wave length] down to a small spot 10 micrometers or less, it is desirable that the rate of a birefringence of a base material is small. if it has the above-mentioned property about the thickness of a base material 11 -- the shape of a sheet, and tabular -- any are sufficient and it is used according to the purpose of use. As a general application, a sheet-like base material is used suitably and 5-300 micrometers of thickness of 25-150 micrometers are preferably used in that case.

[0049] Generally as an ingredient of a base material 11, high molecular compounds, such as polyethylene terephthalate, a polycarbonate, polyethylene, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polystyrene, and a styrene acrylonitrile copolymer, can be mentioned, and biaxial-stretching polyethylene terephthalate is desirable in respect of the dimensional stability over a mechanical strength and heat especially. In the front face of a base material 11, in order to raise adhesion with a light-and-heat conversion layer, physical surface treatment, such as glow discharge processing and corona discharge treatment, may be made. Moreover, although not shown in drawing 1 , undercoat may be prepared

between a base material 11 and a light-and-heat conversion layer if needed. An ingredient with the large adhesion between a base material and light-and-heat conversion layer both and the bigger thermal resistance as undercoat than the heat stratum disjunctum mentioned later is desirable. Moreover, in order to make small the sensibility fall by heat conduction to a base material 11, an ingredient with small thermal conductivity, such as polystyrene, is desirable. In consideration of the resistance over these conditions and the spreading solvent of a light-and-heat conversion layer, it is suitably chosen from polymer ingredients with coat nature. Although there is especially no limit in the thickness, 0.01 to 2 micrometers are usually desirable. Moreover, with the light-and-heat conversion layer of a base material, various processings, such as acid-resisting layer spreading, may be made also in the opposite side if needed.

[0050] The light-and-heat conversion layer 12 used for this invention has the work which absorbs the high density energy light irradiated from the light source of a laser beam, a xenon flash plate, etc., and is changed into heat energy. It is desirable to use laser, especially semiconductor laser, as mentioned above as the light source. In a light-and-heat conversion layer, the matter which absorbs the light of this high density is contained. Since visible, the pigment using a macrocyclic compound like a black pigment like carbon black, a phthalocyanine, and naphthalocyanine as such matter which has absorption in a near-infrared region etc. is desirable. Moreover, in order that the ingredient used for high density laser record, such as an optical disk, may generally also absorb semiconductor laser light strongly, it is used suitable also for this purpose. Organic coloring matter is the typical example, and can mention coloring matter, such as organometallic compounds, such as coloring matter, such as cyanine dye, such as India renin coloring matter, an anthraquinone system, an azulene system, and a phthalocyanine system, and a dithio-RUNIKKERU complex. From the point of record sensibility, the thing thin as much as possible of a light-and-heat conversion layer is desirable, therefore cyanine dye with the big absorbancy index in exposure light wave length, its phthalocyanine system coloring matter, etc. are more desirable.

[0051] As a light absorption ingredient of this invention, an inorganic material is also usable. Generally from the point of a semiconductor laser light absorption property, a metallic material is desirable. In using a metallic material, there are a case where a light-and-heat conversion layer is formed as a thin film like for example, the vacuum deposition film, and two kinds of approaches of forming in the form distributed in the binder like the above-mentioned pigment. If a metal is produced with vacuum film methods, such as the sputtering method, generally, the rate of a light reflex becomes high and is not desirable on laser record sensibility. In such a case, while carrying out the laminating of the ingredient (for example, chalcogen ingredient) which has a different refractive index as a general approach, and giving the acid-resisting effectiveness introduces oxygen gas as other approaches effectively, it is possible to reduce a reflection factor by carrying out mixed film production of the inorganic compounds, such as vacuum film production, or a metallic oxide, a sulfide, etc., with a metal etc.

[0052] As an ingredient of the light-and-heat conversion layer of this invention by the vacuum film method, a metal with low thermal conductivity, such as Sn, Bi, Te, and Sb, and its alloy are mentioned. In order to lower the reflection factor of these metals, it is desirable to carry out the laminating of the chalcogen compound with which refractive indexes differ as described above to an optical incidence side. Moreover, since mixing of inorganic compounds, such as a chalcogen compound, and the above-mentioned metal membrane can lower the thermal conductivity of a metal membrane to a reflection factor and coincidence, it is especially effective. As an ingredient which has such effectiveness, oxides, such as sulfides, such as SnS, InS, and GeS, and In, Sn, Te, Ga, etc. are mentioned. From from, it is used among these ingredients in consideration of the thermal resistance (melting point, decomposition temperature) needed as a light-and-heat conversion layer, being chosen suitably. There is an approach using the ingredient which mixed these metals and inorganic compounds beforehand as a vacuum evaporatio no ingredient or a spatter ingredient as an approach of carrying out a laminating. Furthermore, there is the approach of making it adhere as film, teaching these metals and both of an inorganic

compound, giving energy by approaches, such as resistance heating, into a vacuum tub, and making coincidence mix both on a substrate. Although the thickness of the vacuum thin film used for this invention changes with the class of the metal to be used and inorganic compound, and a mixing ratio, it is 0.03 micrometers to 0.1 micrometers preferably 0.5 micrometers from 0.01 micrometers as the grand total. moreover -- although a mixing ratio changes according to the class of ingredient similarly -- general -- the weight ratio of a metal and an inorganic compound -- 5:1 to 1:3 -- it is 2:1 to 1:2 preferably.

[0053] moreover, the melanism acquired by there being the approach of distributing a metal particle with the binder in a solution as a typical example using the metal particle distributed in the binder as light absorption material, and exposing and developing the photographic emulsion using the silver halide as other approaches -- there is a metal membrane. Furthermore, direction which deposits a metal particle by in-situ by heating organometallic compounds, such as behenic acid silver, making it coexist with a reducing agent among a solution or a film Law etc. is well-known to this contractor.

[0054] When using a pigment, coloring matter, etc. as a light absorption ingredient, in order coat reinforcement, i.e., cohesive force, is generally small as for these and to develop negatives by the exfoliation method generally, it is necessary to make a light-and-heat conversion layer contain a binder. As such a binder, an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylic ester, The homopolymer or copolymers of an acrylic monomer, such as methacrylic ester, Methyl cellulose, ethyl cellulose, a cellulose system polymer like cellulose acetate, Polystyrene, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, a polyvinyl pyrrolidone, Vinyl system polymers and those copolymers, such as a polyvinyl butyral and poly vinyl alcohol, A polymerization, the polymer made to construct a bridge are used in photopolymerization nature, such as **** plasticity polymers, such as polyester, a condensed system polymer like a polyamide, and a rubber system polymer like Butadiene Styrene, acrylic ester, and an epoxy compound, or a thermal polymerization nature compound.

[0055] Generally by such record approach, a light-and-heat conversion layer goes up to very high temperature at the time of a high density light exposure. When ablation (Ablation) occurs by deterioration of the light-and-heat conversion layer by the temperature up, fusion, etc., in case it is exfoliation development, a part of light-and-heat conversion layer imprints to a television object, and it becomes the cause mixed with the hue of an image formation layer (color mixture). Therefore, as for the thermal change temperature of the ingredient of a light-and-heat conversion layer used for this invention, it is desirable that it is higher than that of the heat stratum disjunctum ingredient mentioned later. A thermal change shows melting deformation of the ingredient contained in the layer, and a pyrolysis here. When a light-and-heat conversion layer consists of light absorption material and a binder, especially the thermal resistance of a binder is important.

[0056] Although the thermal change temperature needed for a binder changes also with the class of light-and-heat conversion matter, and the amount of mixing and the thermal change temperature of a heat stratum disjunctum ingredient, its polymer which, especially generally, has the pyrolysis temperature of 250 degrees C or more is desirable 200 degrees C or more. As a binder, alcoholic fusibility polymers, such as water-soluble polymers, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, and nylon, are suitably used from the reasons of the resistance to the heat stratum disjunctum solvent which fulfills this condition and carries out a laminating to the ease of spreading and film production, and a top etc. the ratio of these coloring matter, the light-and-heat conversion matter of a pigment, and a binder -- a weight ratio -- 1:5-10:1 -- it is 1:3-3:1 preferably. If this ratio is too small, the cohesive force of a light-and-heat conversion layer will decline, and it will be easy to induce an imprint and color mixture of the light-and-heat conversion matter. Moreover, if this ratio is too large, the thickness for taking out the fixed rate of light absorption will become large, and will tend to cause a sensibility fall.

[0057] Although the thickness of the light-and-heat conversion layer using the above-mentioned pigment and coloring matter changes with the property of the color material and the binder to be used, generally it is desirable that it is an average of 0.1-1 micrometer preferably, and the rate of light

absorption in laser beam wavelength is 70% or more an average of 0.05–2 micrometers.

[0058] Smooth nature with the micro front face of a light-and-heat conversion layer may be lost as the weight ratio of color material and a binder becomes large in the case of the light-and-heat conversion layer containing color material and binders, such as the above-mentioned pigment and coloring matter. If especially a pigment is used, in response to the effect of the configuration of a pigment particle, a front face will serve as concave convex. Furthermore, if a pigment ratio is enlarged, the film of a light-and-heat conversion layer will become porosity-like. Therefore, micro, by the location, the thickness (coverage) of a light-and-heat conversion layer is produced, also when not uniform. However, a thing important when attaining the purpose of this invention is that heat stratum disjunctum has covered the whole light-and-heat conversion layer front face substantially, and it is rare to spoil a property greatly in the case of the pitch below the magnitude (generally 5 micrometers or more) of the pixel in which the micro thickness fluctuation period of heat stratum disjunctum forms an image.

[0059] In order to prepare this light-and-heat conversion layer on a base material, it can carry out by the approach well-known for this contractor. That is, these light absorption material and binders are melted to an organic solvent, and it applies by approaches using the rotation applying methods, such as HOERA – and a spinner, gravure, a doctor blade, etc., such as the web applying method and DIPPUKO-TO. Moreover, when using a pigment, it is carried out by well-known approaches, such as a ball mill, a supersonic wave, and a pay TOSHIE-car. As a solvent, binders, such as water, alcohol, ketones, and cellosolve acetates, and the common solvent suitable for a coloring material can be used.

[0060] The heat stratum disjunctum 13 used for this invention has the function to combine mediation and both in the state of a high density energy **** exposure between the light-and-heat conversion layer 12 and the image formation layer 14. Moreover, in the case of exfoliation development, while a part of light-and-heat conversion layer of a high density energy light exposure field prevents an imprint and carrying out color mixture to a television object, it also plays the role for raising record sensibility. That is, it is the layer which has the operation which reduces any of the bonding strength between a light-and-heat conversion layer and heat stratum disjunctum, the bonding strength between heat stratum disjunctum and an image formation layer, or cohesive-force [of heat stratum disjunctum] ** they are in response to the heat absorbed in the light-and-heat conversion layer 12. In order to fill the above-mentioned function, the thermal change temperature of the heat stratum disjunctum which the above-mentioned bonding strength or cohesive-force change needs to break out, therefore is used for this invention with low exposure energy is designed lower than the thermal change temperature of a light-and-heat conversion layer rather than the thermal change (pyrolyses, such as a binder and color material) of a light-and-heat conversion layer breaks out. By reducing this thermal change temperature, compared with the case where there is no heat stratum disjunctum, induction of the imprint is carried out with low exposure energy, and it becomes advantageous to high-speed record with color mixture prevention. The heat stratum disjunctum 13 used for this invention needs to have moderate bonding strength which the image formation layer of a high density energy **** exposure field does not imprint on a television object, and cohesive force at the time of exfoliation development.

[0061] The heat stratum disjunctum of this invention contains a polymer ingredient, in order to fulfill the above-mentioned conditions. It is desirable to use it in it, choosing a polymer with comparatively low pyrolysis temperature. Moreover, it is also possible to add a pyrolysis nature low molecular weight compound, and to give the heat exfoliation effectiveness into a general polymer. As a polymer ingredient used for the heat stratum disjunctum of this invention, cellulose ester, such as acrylic polymers, such as an autooxidation nature polymer like a nitrocellulose, chlorinated polyolefins, chlorinated rubber, a polyvinyl chloride, a halogen content polymer like a polyvinylidene chloride, and poly isobutyl methacrylate, and ethyl cellulose, etc. is used, for example. As a pyrolysis reaction which occurs in the heat stratum disjunctum of this invention, the wide range thermal reaction format accompanied by joint cleavage is used, 280 degrees C or less, it is 230 degrees C or less, and oxidation, denitrification, a decarboxylation, dehalogenation, etc. have the ingredient more preferably desirable [the pyrolysis

temperature] with which the reaction advances in generation of heat. here -- the value of pyrolysis temperature -- DSC (differential thermal analysis) -- law and heat It is based on the usual measuring methods, such as gravimetric analysis. Generally heat-characteristic values, such as pyrolysis temperature by these approaches, change with programming rates somewhat. In this invention example, when it evaluated at 10-degree-C rate for /, temperature from which the amount of pyrolyses is set to one half of the whole quantity was made into the criteria of the pyrolysis temperature of the ingredient. [0062] As a pyrolysis nature low molecular weight compound which can be added in the heat stratum disjunctum of this invention, the ingredient of exoergic resolvability, such as a diazo compound and an azide compound, and generation-of-gas nature is desirable. Although a general polymer can be used as a heat stratum disjunctum binder in this case, it is more desirable to combine the above-mentioned pyrolysis nature polymer as a binder. the weight ratio of the pyrolysis nature low molecular weight compound in that case, and a binder-polymer -- general -- 0.02:1-3:1 -- it is 0.05:1-2:1 especially preferably. When exfoliation in the high density energy light exposure section is performed in respect of the cohesive failure of the interface of the light-and-heat conversion layer 12 and the heat stratum disjunctum 13, or the heat stratum disjunctum 13 at the time of the exfoliation development of this invention, all or a part of heat stratum disjunctum of the high density energy light exposure section is imprinted by the television element. Therefore, if coloring of heat stratum disjunctum is large, the color mixture of the image on a television element is started, and it is not desirable. Therefore, even if heat stratum disjunctum imprints, as for heat stratum disjunctum, it is desirable that permeability is high to the light to extent from which color mixture does not pose a problem on viewing. Specifically, the rate of light absorption of heat stratum disjunctum is 10% or less preferably 50% or less to the light.

[0063] The heat stratum disjunctum of this invention needs to cover the whole surface of a light-and-heat conversion layer substantially. Therefore, it is necessary to prepare the heat stratum disjunctum ingredient of the amount more than fixed on a light-and-heat conversion layer. The average thickness (coverage) of heat stratum disjunctum is 0.03-0.3 micrometers. When average thickness is less than 0.03 micrometers, while record sensibility falls remarkably, a part of light-and-heat conversion layer imprints, and color mixture occurs. Moreover, if 0.3 micrometers is exceeded, the record sensibility in a high speed will fall remarkably. Here, if a pigment ratio becomes large in the case of the heat stratum disjunctum which consists of color material and binders, such as a pigment mentioned above, a layer front face will serve as irregularity and will serve as porous membrane structure further. In that case, the heat exfoliation layer membrane thickness which was applied on the light-and-heat conversion layer, and was dried is remarkably influenced of the membrane structure of a light-and-heat conversion layer. Therefore, the value which equalized micro thickness fluctuation is used for the thickness of the suitable above-mentioned heat stratum disjunctum for this invention. In order to prepare this heat stratum disjunctum on a light-and-heat conversion layer, it can apply to the same contractor of this as a light-and-heat conversion layer using a well-known approach and a solvent.

[0064] As an ingredient of the image formation layer 14 of this invention, it is suitably chosen according to the above-mentioned mechanism of action and the property of heat stratum disjunctum. Generally, in order to visualize an image, color material, such as coloring matter and a pigment, and the mixture of a binder are used suitably. A pigment or a color is used as a color material. Generally a pigment is divided roughly into an organic pigment and an inorganic pigment, and it has the property that the former is excellent in the transparency of a paint film, and generally the latter is excellent in concealment nature. When using it for print color proofreading, the organic pigment of the yellow used for printing ink, a Magenta, cyanogen, black, coincidence, or a near color tone is used suitably. In addition, a metal powder, a fluorescent pigment, etc. are used according to the purpose. As a pigment used suitably, the Indanthrene systems, such as an azo system, a phthalocyanine system, and an anthraquinone system, a dioxazine system, the Quinacridone system, an isoindolinone system, etc. are mentioned. A pigment is typically distributed with an organic binder in an organic solvent or a drainage system dispersion medium. This pigment is ground by extent reproducing the color and image quality of a corresponding image.

Generally it is especially 0.5 micrometers or less the mean particle diameter of 1 micrometer or less. It is desirable when acquiring high resolution.

[0065] Although the following example is an example of some of the pigment of many well-known at this technical field, and the colors, the pigment or color which can be used for this invention is not limited to these (C. I. means a Color Index).

Victoria pure blue (C. I.42593), auramine O (C. I.41000), A KACHIRON brilliant flavin (C. I. BASIC 13), rhodamine 6G CP (C. I.45160), Rhodamine B (C. I.45170), a safranine O.K. 70:100 (C. I.50240) The ERIO glaucine X (C. I.42080), the first black HB (C. I.26150) No.1201 RIO Nor Rui Heroux (C. I.21090), RIO Nor Rui Heroux GRO (C. I.21090), SHIMURA first yellow 8GF (C. I.21105), benzidine yellow 4T-564D (C. I.21095), The Simla first red 4015 (C. I.12355), the RIONORU red seven B4401 (C. I.15850), First gene BURU TGR-L (C. I.74160), RIONORU blue SM (C. I.26150), Mitsubishi carbon black MA-100, Mitsubishi carbon black #40.

[0066] The processing pigment which distributed the particle pigment in the polymer carrier currently manufactured and sold from Ciba-Geigy, Inc. in addition to these pigments, For example, micro squirrel yellow 4GA, micro squirrel yellow 2 R-A (C. I.21108), Micro squirrel yellow MX-A (C. I.21100), micro squirrel blue 4 G-A (C. I.74160), micro squirrel red 3 R-A, micro squirrel red 2 C-A, micro squirrel red 2B-A, micro squirrel black C-A, etc. are used.

[0067] The image formation layer 14 contains a kind of binder at least, in order to control the bonding strength between the coat nature and brittleness, and the heat stratum disjunctum 13. moreover, a binder -- the LEO of the above-mentioned paint film -- while controlling a logical property, it is used also in order to stabilize the pigment of a dispersed system. Typically, some of pigments, binders, or binders are ground in a mill until a desired particle size is obtained. The ground paste is diluted with a solvent or solvent mixture, and the distributed object of desired viscosity is obtained. In order to imprint the image formation layer 14 alternatively corresponding to the image-like exposure section and the non-irradiating section and to obtain a high-definition image, the small thing of both the shear destructive power and elongation of the image formation layer paint film used for this invention is desirable. Therefore, as for a kind at least, in exfoliation development temperature, it is desirable that it is brittleness in the binder suitable for an image formation layer. As for a kind of a binder, in the case of the polymer which has glass transition temperature T_g , from this viewpoint, it is desirable that T_g is beyond a room temperature at least at least.

[0068] If the molecular weight of a binder polymer is still too smaller, in case the image formation layer 14 is laminated in a television layer under pressurization and heating, a binder tends to cause softening or fusion, adhesiveness with the non-irradiating section sensitization layer I do not want you to paste originally increases, and it is easy to cause a resolution fall. Therefore, as a binder polymer, 5,000-100,000, especially 10,000-30,000 have desirable average molecular weight. It may be thermoplastics or its mixture, and in the case of mixture, the binder suitable for this layer may have two or more sorts of resin in a compatible condition, or may be any of an immiscible condition. The example of a desirable polymer has a homopolymer or copolymers of an acrylic monomer, such as a cellulosic like methyl cellulose, ethyl cellulose, and a cellulose triacetate, an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylic ester, and methacrylic ester, etc. concretely. Furthermore, vinyl system polymers, such as a polyvinyl butyral and PORIBU nil formal, a styrene system polymer, etc. are usable.

[0069] Although the mixing ratio of a pigment and a binder changes with combination of a pigment and a binder in a desirable embodiment, generally, pigment:binder ratios are 1:5-10:1 (weight ratio), and especially 1:3-3:1 are desirable. Moreover, in order to raise laser record sensibility, use of the pyrolysis nature polymer indicated as a heat stratum disjunctum binder as a binder of an image formation layer or mixing into the above-mentioned binder, addition, etc. are desirable.

[0070] Thus, when record the image of another hue on the image already formed on the television object although it has the engine performance good when a pigment and the binder of the formed image formation layer 14 are weak and the high definition of only Isshiki is obtained, imprinting and pasting up

and making it multiple-color-ize, strong pressurization or heating conditions are needed, and it is easy to become intricately [a recording device] and expensive. In such a case, a **** agent can be added in an image formation layer, and the adhesive property of a coat and control of cohesive force can also be performed.

[0071] That is, a plasticizer raises the adhesive strength of image formation layer 14 comrades of a different hue, and it is added in order to promote the imprint to a television element. The ingredient used is suitably chosen by combination with color material and a binder. As an example of a low-molecular plasticizer, dibutyl phthalate (DBP), di-n-octyl phthalate (DnOP), Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DOP), phthalic acid dinonyl ether (DNP), Dilauryl phthalate (DLP), butyl lauryl phthalate (BLP), Phthalic ester, such as phthalic acid benzyl butyl ester (BBP), adipic-acid di(2-ethylhexyl) (DOA), Aliphatic series dibasic acid esters, such as sebacic-acid di(2-ethylhexyl) (DOS), Although an epoxy compound like polyol esters, such as trialkyl phosphate, such as tricresyl phosphate (TCP) and phosphoric-acid Tori (2-ethylhexyl) (TOF), and polyethylene glycol ester, and epoxy fatty acid ester etc. is mentioned It is not limited to these.

[0072] The acrylic ester like polyethylene glycol dimethacrylate, 1 and 2, 4-butane triol trimethacrylate, trimethylol triacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, and dipentaerythritol polyacrylate other than the above-mentioned common plasticizer is suitably used by the class of binder. These plasticizers are independent, and may mix and use two or more sorts. Moreover, you may use it, blending a secondary plasticizer (auxiliary plasticizer) like the Pori chloroparaffin with these plasticizers. although the amount of the plasticizer added changes with combination with a pigment and a binder -- general -- the weight ratio of :(total amount of pigment and binder) plasticizer -- 100:1-1:2 -- it is 100:2-1:1 preferably.

[0073] In addition to the component indicated above, the image formation layer 14 can also contain a surfactant, a thickener, a distributed stabilizer, an adhesion promoter, and other additives. Although the desiccation thickness of an image formation layer is based on the target application, generally it does not exceed 5 micrometers. desirable -- 0.1 micrometers - 2 micrometers -- ** -- it is 0.1-1 micrometer still more preferably.

[0074] Although not shown in drawing 1 , in order to prevent the blemish prevention at the time of handling, adhesion of the film surfaces at the time of preservation, etc., the covering film may be prepared in the front face of the image formation layer of this invention if needed. Generally the ingredient of the covering film for these purposes can mention high molecular compounds, such as polyethylene terephthalate, a polycarbonate, polyethylene, and polypropylene. As for the thickness of a covering film, especially generally, it is desirable that it is 10-100 micrometers 5-400 micrometers. In the field in contact with the image formation layer of these covering films, in order to control the adhesive property of a covering film, various surface treatment may be made.

[0075] Thickness measurement, such as a light-and-heat conversion layer of this invention, heat stratum disjunctum, and an image formation layer, is good also by approaches, such as the physical surface analysis approaches, such as an approach by microscope observation of a scanning electron microscope, a tunneling microscope, a laser beam microscope, etc. and ESCA, and FT-IR, and a method of chemical analysis after dissolving each class with a solvent further, in addition to the approach by the usual sensing-pin type. As mentioned above, when using the layer which distributed particles, such as carbon black, as a light-and-heat conversion layer, the front face may become irregularity in response to the effect of the configuration of a particulate material. If heat stratum disjunctum and also an image formation layer are prepared on such a layer, in response to the effect of the irregularity of a substrate, the upper thickness will not necessarily serve as homogeneity. Each average thickness of the light-and-heat conversion layer on a hot printing sheet and an image formation layer was measured by the cross-section observation by the scanning electron microscope in the example of this invention so that it might mention later. Moreover, to the polyester film which has a smooth front face, it applied, the coating liquid of the same presentation as the coating liquid used for hot printing sheet creation was

dried on the same conditions as hot printing sheet creation time, and thickness was measured by the sensing-pin type thickness gage. Both value was almost equal. From this result, measurement thickness on smooth polyester film was made into the average thickness (coverage) of each class to which a hot printing sheet corresponds in this invention.

[0076] Drawing 2 is the sectional view showing typically the cross section of an example of the television element 2 used by this invention. In drawing 2, the television layer 22 is formed on the television base material 21, and the television element 21 is constituted. In addition, although illustration has not been carried out, the television element of a configuration of that the television base material served as the television element is also possible if needed. Especially if the television base materials 21 are the shape of a film, and a tabular thing, they will not be limited, but they may be made from what kind of matter. Generally as an ingredient of the television base material 21, high molecular compounds, such as polyethylene terephthalate, a polycarbonate, polyethylene, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polystyrene, and a styrene acrylonitrile copolymer, can be mentioned, and biaxial-stretching polyethylene terephthalate is desirable in respect of the dimensional stability over water and heat especially. Moreover, in the case of-like [film], especially generally, it is desirable [the thickness of the television base material 21] that it is 25-200 micrometers 10-400 micrometers. Moreover, it is possible to use glass, a metal plate, etc. as a television base material 21 depending on an application. Although not illustrated by drawing 2, in order to raise adhesion with the television layer 22, in the front face of the television base material 21, the laminating or the physical surface treatment of undercoat may be made. In consideration of adhesion **** with a base material and television layer both, it is suitably chosen from the polymer ingredient which has coat nature as undercoat. Although there is especially no limit in the thickness, 0.01 to 2 micrometers are usually desirable. As a means to raise adhesion, physical processing of glow discharge processing of a support surface, corona discharge treatment, etc. is also especially desirable. when receiving an image formation layer as a television layer 22 -- a vicar (Vicat) -- a polymer layer with the softening temperature lower than about 80 degrees C by law is desirable. As the example, an ethylene-vinylacetate copolymer, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, an acrylic ester-ethylene copolymer, etc. are mentioned. Moreover, the ingredient which added the **** agent to polymers other than these is used similarly. Moreover, in order to obtain the moderate release nature for imprinting on mark printed book paper if needed, as for the television layer 23 of this invention, it is desirable to consist of a photopolymerization nature ingredient indicated by JP,59-97140,A.

[0077] The suitable photopolymerization nature television layer for this invention contains additives, such as thermal polymerization inhibitor, a kind, b organic polymer binder, c photopolymerization initiator, and if needed, even if there are few polyfunctional vinyl which can form a photopolymerization object by a addition polymerization, or vinylidene compounds.

[0078] The suitable vinyl or the suitable vinylidene compound which can be used for this invention For example, the ester of the partial saturation ester of polyol especially an acrylic acid, or a methacrylic acid, For example, ethylene glycol diacrylate, glyceryl triacrylate, Ethylene glycol dimethacrylate, 1, 3-pro pansy ORUJI methacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, 1 and 2, 4-butane triol trimethacrylate, Trimethylol triacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetra-methacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol polyacrylate, 1, 3-pro PANJIO rouge acrylate, 1,5-pentandiol dimethacrylate, The bis-acrylate, the BISU methacrylate, and the similar compound of the polyethylene glycol which has the molecular weight of 200-400, It is the partial saturation amide and ethylene BISU methacrylamide of a partial saturation amide, alpha by which especially the alkylene chain may be opened with the carbon atom, the acrylic acid which has omega-diamine, and a methacrylic acid.

[0079] Furthermore, although the polyester acrylate by the condensation of polyhydric alcohol, the ester of the organic acid of many **, and an acrylic acid or a methacrylic acid can also be used, for example, it is not limited to these. An organic polymer binder (binder) (b) is thermoplastics or its mixture. The

homopolymer or copolymer of the acrylic monomer as the example, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylic ester, and methacrylic ester, Methyl cellulose, ethyl cellulose, a cellulose system polymer like cellulose acetate, Vinyl system polymers and those copolymers, such as polystyrene, a polyvinyl pyrrolidone, a polyvinyl butyral, and poly vinyl alcohol, Polyester, a condensed system polymer like a polyamide, a rubber system polymer like Butadiene Styrene, etc. are mentioned. In these, it is easy in the large range to control thermal properties, such as softening temperature, and the copolymer of various acrylic monomers has good compatibility with a photopolymerization nature monomer, and it is desirable. These polymers have the average molecular weight of 10,000–2,000,000. Here, although the mixing ratio of a photopolymerization nature monomer and an organic polymer binder changes with combination of the monomer compound used and a binder, generally 0.1:1.0 to 2.0:1.0 (weight ratio) has a desirable monomer:binder ratio.

[0080] As a photopolymerization initiator, it has absorption and activity in the near-ultraviolet section, and there is no absorption in a visible region, or it is necessary to be a small compound. As such an example, a benzophenone, a Michler's ketone [a 4 and 4'-BISU (dimethylamino) benzophenone], 4, a 4'-BISU (JIMEERU amino) benzophenone and 4-methoxy 4'-dimethylamino benzophenone, 2-ethyl anthraquinone, a phenon truck quinone, and the aromatic ketone like other aromatic ketone A benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, Benzoin ether like the benzoin FECHIRU ether, a methyl benzoin, 2-(O-chlorophenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(O-chlorophenyl)-4, and 5-(m-methoxyphenyl) imidazole dimer etc. is mentioned to an ethyl benzoin and other benzoin, and a list.

[0081] Although a proper ratio changes here with combination of the monomer compound with which a photopolymerization nature monomer and the mixing ratio of an organic polymer binder are used, and a binder, generally 0.1:1.0 to 2.0:1.0 (weight ratio) has a desirable monomer:binder ratio. The addition of a photoinitiator has 0.01 – 20 desirable % of the weight to a monomer compound.

[0082] Although the thickness of the television layer 22 needs to deform in order to receive the color image of four colors after image formation, the minimum ***** of sufficient thickness for it is good. Although the proper spreading thickness of the photopolymerization nature matter changes with thickness of a color image, 1–50 micrometers is suitable for it. Although not indicated by drawing 2, the television layer 22 of this invention may be a bilayer configuration if needed. In case an image is especially imprinted to permanent base materials, such as mark printed book paper, the upper layer is imprinted with an image among bilayers, and the method of making a lower layer (base material side) remain to a television base material is indicated by JP,61-189535,A, JP,2-244146,A, 2-244147, and the 2-244148 official report at the detail. The approach indicated by these official reports is desirable from approximation nature with printed matter, and other points, and is suitably used as a television object element of this invention.

[0083] Laser record explains order for an example of the process for creating the Calah-proof by the Sir printing method later on hereafter.

1) On a recording drum, carry out a television layer outside, and stick and fix a television element by vacuum suction etc.

2) Carry out the laminating of a television element and the hot printing sheet with a pressurization (it heats if needed) roller, touching the television layer 22 of a television element in the image formation layer 14 of a hot printing sheet (drawing 3).

3) Condense the high density energy light (laser beam) HEL from the hot printing sheet base material 11 side with a beam diameter suitable on the light-and-heat conversion layer 12. A recording drum is rotated with constant speed, and a recording head is moved with constant speed in parallel to a drum, and the laser beam modulated with the picture signal whose color was separated is scanned and recorded, taking a synchronization in the direction which intersects perpendicularly with a rotation scanning direction (drawing 4).

4) Pull apart the hot printing sheet by which laser record was carried out from a television element, and perform exfoliation development (drawing 5). The hot printing sheet after development is removed from

a recording drum.

5) Subsequently, the hot printing sheet of the second hue laminates to the television element with which the image of the first hue of the above was formed.

6) In accordance with the location of the first image, alignment of a laser beam and a drum is performed, the process of the above 3 and 4 is repeated, and the image of the second hue is formed on the first image.

7) Laser record of the decomposition image of the 4th hue is carried out on the same television element one by one the 3rd and if needed.

8) Separate from a recording drum the television element with which the decomposition image of four colors was imprinted. Subsequently, the television layer which the image is imprinting is piled up in the white paper, a heat laminator is passed under heating pressurization, and it is made to paste up with white paper.

9) When a television layer is photopolymerization nature, give ultraviolet-rays exposure to the whole surface through a base material with a transparent television element, and carry out photo-curing of the television layer.

10) By exfoliating a television base material, 4 color images imprinted with the photo-curing television layer in the white paper are obtained.

[0084] Although the process described above laminates the hot printing sheet to the television element before record, it may laminate a hot printing sheet to a television element after record if needed.

[0085] As mentioned above, the record principle of this invention carries out heat transfer of the heat energy absorbed and changed in the light-and-heat conversion layer 12 to heat stratum disjunctum, and depends it on reducing bonding strength or cohesive force by the thermal changes (pyrolysis etc.) of the heat stratum disjunctum 13. Generally, in the case of a thermofusion mold imprint ingredient, as mentioned above, an image formation layer and/or a television layer soften and fuse with the heat at the time of record, and bonding strength with a television object is imprinted by increase and exfoliation. Therefore, since the condition that adhesive strength declined by this invention to the image formation layer and the television object touching also even in after record is maintained at the time of record in the case of a thermofusion mold imprint ingredient, even if it laminates a television object and exfoliates after record, there is no fall of big sensibility and negatives are developed.

[0086] Although the lamination of the hot printing sheet of this invention and a television element is generally performed by the pressurization roller, laminating is also desirable, heating a roller to pressurization and coincidence. Heating conditions receive constraint by the heat mechanical properties (coefficient of thermal expansion etc.) of each ingredient. Moreover, if whenever [stoving temperature / of a roller] is in the location near a laser beam focal location highly, air heating with a roller and the convection current will arise, and it will have a bad influence on the configuration of the laser spot extracted thinly etc. 130 degrees C or less of temperature of these constraint to a heating roller are 100 degrees C or less especially preferably.

[0087] The phase of laser record is performed besides solid state laser, such as gas laser, such as an Ar ion laser, He Ne laser, and a helium cadmium laser, and an YAG laser, semiconductor laser, etc. with the light which let the secondary higher-harmonic component pass and changed into half wavelength the light by which direct outgoing radiation was carried out from dye laser, an excimer laser, etc., or such outgoing radiation light. Although suitably chosen from such laser according to the sensitization wavelength of a hot printing sheet, sensibility, and the recording rate needed, semiconductor laser is the most desirable in these from the point of a price, output power, magnitude, the ease of carrying out of a modulation, etc. The modulation of the laser beam by the picture signal is performed by well-known approaches, such as controlling by the signal the current to which it pours in at an external modulator in the case of an Ar ion laser, and it pours in a beam at laser in the case of through and semiconductor laser (direct modulation). The magnitude of the laser spot condensed on a light-and-heat conversion layer and a scan speed are set up according to resolution, record sensibility of an ingredient, etc. which

are needed for an image. In the case of a printing application, generally high resolving power is required, the smaller one of the beam spot is desirable in image quality, but the depth of focus becomes small by one side, and mechanical control becomes difficult. Moreover, if a scan speed is too small, while the heat loss by heat conduction to a hot printing sheet base material etc. will become large and energy efficiency will fall, chart lasting time becomes long and is not desirable. As mentioned above, as for the record conditions of this invention, 5-50 micrometers of beam diameters on a light-and-heat conversion layer of 6-30 micrometers and a scan speed are [second] 3m/second or more preferably 1m /or more especially preferably. Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these.

[0088]

[Example]

Creation of an example 1(1) hot-printing sheet [0089]

(a) Preparation black of the mother liquor for (Creation i) coating liquid of a light-and-heat conversion layer Carbon () [the Mitsubishi Kasei Corp. make, Mitsubishi carbon black,] [MA-10] 0 and C.I.Pigment Black 7 20 weight sections distribution assistant (the Johnson polymer incorporated company make, JON krill J-62) [30] % A water solution Six weight sections Ion exchange water 80 weight sections Isopropyl alcohol 20 weight sections Glass bead Distributed processing of the component of the 100 weight sections above was carried out for 2 hours using the paint shaker (Oriental energy machine incorporated company make), and the mother liquor was prepared.

[0090]

(ii) Preparation of coating liquid The above-mentioned mother liquor The 100 weight sections Polyvinyl alcohol (the Kuraray Co., Ltd. make, poval type 205)

Three weight sections Isopropyl alcohol The 100 weight sections Ion exchange water The component of the 450 weight sections above was mixed under churning with the stirrer, and the coating liquid for light-and-heat conversion layers was prepared.

[0091] (iii) a with a spreading thickness [of the preparation light-and-heat conversion layer of a base material] of 75 micrometers polyethylene terephthalate top -- as an under coat -- a styrene-butadiene copolymer (0.5 micrometers in thickness), and ZE the film which prepared RACHIN (0.1 micrometers in thickness) in this order -- base material for hot printing sheets ***** -- it prepared. On this base material, the above-mentioned coating liquid for light-and-heat conversion layers was applied for 1 minute using the rotation spreading machine (HOERA -), the spreading object was dried for 2 minutes in 100-degree C oven, and the light-and-heat conversion layer (thickness by the sensing-pin type thickness gage: 0.3 micrometers, 90% of rates of light absorption with a wavelength of 488nm) was created. Average thickness was 0.3 micrometers when cross-section observation of the same sample was carried out with the scanning electron microscope.

[0092]

(b) Preparation of the laminating (i) coating liquid of heat stratum disjunctum Nitrocellulose (die cel incorporated company make, type RSes 1/2) One weight section Methyl ethyl ketone The 100 weight sections Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate The component of 20 weight sections above was mixed under churning with the stirrer, and heat stratum disjunctum coating liquid was prepared.

[0093] (ii) The above-mentioned coating liquid for heat stratum disjunctum was applied to spreading of heat stratum disjunctum, and the front face of a light-and-heat conversion layer established in the base material for the thickness measurement above-mentioned hot printing sheets for 1 minute using the rotation spreading machine (HOERA -), and the spreading object was dried for 2 minutes in 100-degree C oven. Moreover, spreading desiccation was carried out on these conditions on the polyester film which has a smooth front face using the above-mentioned heat stratum disjunctum coating liquid. It was 0.1 micrometers when the thickness at that time was measured by the sensing-pin type thickness gage.

[0094]

(c) Laminating of an image formation layer (Magenta) (i) Preparation of the mother liquor for coating

liquid 20-% of the weight solution of a polyvinyl butyral (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN a turnip ****-** #200 0- L) (solvent: n-propyl alcohol)

63 weight sections color material () [a Magenta pigment, the Toyo Ink, Inc. make,] [RIONO-RUREDDO 6B4290] G and C.I.Pigment Red 57:1 Twelve weight sections Distributed assistant (the product made from ICI, Inc., SORUSUPA-SU S-20,000) The 0.8 weight sections N-propyl alcohol 60 weight sections Glass bead Distributed processing of the component of the 100 weight sections above was carried out for 2 hours using the paint shaker (Oriental energy machine incorporated company make), and the mother liquor was prepared.

[0095]

(ii) Preparation of coating liquid The above-mentioned mother liquor Ten weight sections N-propyl alcohol 60 weight sections Surfactant (the Dainippon Ink, Inc. make, megger fuck F-176PF) The component of the 0.05 weight section above was mixed under churning with the stirrer, and the image formation layer coating liquid for Magentas was prepared.

[0096] (iii) The above-mentioned coating liquid for image formation layers was applied to spreading of the image formation layer coating liquid for Magentas, and the front face of heat stratum disjunctum established in the base material for the measurement above-mentioned hot printing sheets of thickness for 1 minute using the rotation spreading machine (HOERA -), the spreading object was dried for 2 minutes in 100-degree C oven, and the optical density in the Macbeth concentration meter carried out the laminating of the image formation layer of 0.7, and created the hot printing sheet. It was 0.3 micrometers, when the above-mentioned coating liquid for image formation layers was applied to polyester film (100-micrometer thickness) on these conditions, it dried and thickness was measured. When the thickness of the Magenta image formation layer of a hot printing sheet was measured by the cross-section observational method with the scanning electron microscope, the average was about 0.3 micrometers.

[0097] (2) preparation of the coating liquid for (Creation a) television layers of a television element -- next, the following was prepared as coating liquid for television layers.

[0098]

(i) Television first pass coating liquid Polyvinyl chloride Nine weight sections (the Nippon Zeon Co., Ltd. make, trade name ZEON 25)

Surfactant 0.1-fold **** (the Dainippon Ink make, trade name megger fuck F-177P)

Methyl ethyl ketone The 130 weight sections Toluene 35 weight sections Cyclohexanone 20 weight sections DIME chill formamide 20 weight sections [0099]

(ii) The second layer coating liquid of television Methyl methacrylate / ethyl acrylate / methacrylic-acid copolymer (the product made from Mitsubishi Rayon, trade name diamond NARU BR-77) 17 weight sections Alkyl acrylate / alkyl methacrylate copolymer 17 weight sections (the product made from Mitsubishi Rayon, trade name diamond NARU BR-64)

Pentaerythritol tetraacrylate 22 weight sections (the product made from New Nakamura Chemistry, trade name A-TMMT)

Surfactant The 0.4 weight sections (the Dainippon Ink make, trade name megger fuck F-177P)

Methyl ethyl ketone The 100 weight sections Hydroquinone monomethyl ether The 0.05 weight sections 2 and 2-dimethoxy 2-phenyl acetophenone (photopolymerization initiator)

The 1.5 weight section [0100] (b) The above-mentioned television first pass coating liquid was applied using the rotation spreading machine (HOERA) by having used the polyethylene terephthalate (PET) film with a spreading thickness [of a television layer] of 75 micrometers as the base material, and it dried for 2 minutes in 100-degree C oven. The thickness of the obtained first pass was 1 micrometer. On this first pass, the coating liquid for the second layer was used, it applied by the same approach, the laminating of the second layer of the televising of 26 micrometers of desiccation thickness was carried out, and the television element was obtained.

[0101] (3) The layered product was created so that a television layer and an image formation layer might

contact substantially a heating roller with a skin temperature [of 70 degrees C], and a pressure of 4.5kg/cm² the rate for 200cm/in rate at homogeneity in the hot printing sheet and television element which are the creation above of a layered product, and were made and created, as shown in through and drawing 3 . The pressure was measured through the roller of a room temperature here using the pressure-sensitive coloring ingredient for pressure surveies by Fuji Photo Film, Inc. (pre scale).

[0102] (4) the rotating drum with which the hot printing sheet base material opened [laser beam plane of incidence and a television element base material] the layered product obtained as mentioned above in the suction hole for vacuum adsorption so that a rotating-drum side might be touched -- twisting -- vacuum suction -- it fixed. Laser record was performed on condition that the following, having condensed argon laser light with a wavelength of 488nm 10 micrometers in the shape of a spot on the light-and-heat conversion layer, and moving in the direction of a right angle to the hand of cut (main scanning direction) of a rotating drum (vertical scanning).

Laser power 32mW horizontal-scanning rate 4m [/] second vertical-scanning pitch (the amount of vertical scanning per rotation) 20 micrometers [0103] (5) The above-mentioned layered product was removed from the drum after record, and it was observed clearly that the image formation layer of only the laser radiation section is imprinting them in the television layer by the hand when a television element and a hot printing sheet are pulled apart. Furthermore, when the transfer picture was observed with the optical microscope, the imprint of the carbon black in a light-and-heat conversion layer was not observed, either, but the record line breadth of 5 micrometers was shown.

[0104] (6) The heat characteristic of the measurement above-mentioned nitrocellulose of pyrolysis temperature and polyvinyl alcohol was measured by thermogravimetric analysis (a part for programming-rate 10-degree-C/). The nitrocellulose started exoergic decomposition at about 165 degrees C, carried out the abbreviation reduction by half at 193 degrees C, and carried out whole-quantity pyrolysis mostly at 207 degrees C. Polyvinyl alcohol carried out decomposition initiation from about 210 degrees C, and carried out the abbreviation reduction by half at 270 degrees C. In addition, although the polyvinyl butyral had softening temperature before and after 65 degrees C, big decomposition was not accepted till around 300 degrees C.

[0105] (7) When the front face and cross section of the membrane structure above-mentioned light-and-heat conversion layer of a light-and-heat conversion layer were observed with the scanning electron microscope, porous structure was observed with the clear surface irregularity influenced of the pigment particle. Moreover, it was observed after heat stratum disjunctum spreading that the front face has the irregularity influenced of the pigment particle.

[0106] On the laser recording drum used in the example 2 example 1, the 100-micrometer polyethylene terephthalate film was stuck as a spacer for focal justification, and the hot printing sheet further used in the example 1 on it was piled up so that a base material might serve as laser plane of incidence. Subsequently, after performing laser record on the same conditions as an example 1, the hot printing sheet was removed from the polyethylene terephthalate film for spacers. The imprint of an image formation layer was not observed by the next spacer film the bottom picking outside. Next, after putting the hot printing sheet [finishing / record] on the same television element as an example 1 and carrying out the through laminating of the heating roller on the same conditions as an example 1, the hot printing sheet was exfoliated from the television element. When it observed the transfer picture further by being observed clearly that the image formation layer of only the laser radiation section is imprinting in the television layer with the optical microscope, the imprint of the carbon black in a light-and-heat conversion layer was not observed, either, but the record line breadth of 6 micrometers was shown. Although there was time amount progress of about 5 minutes after laser radiation to exfoliation, since good record sensibility was shown, it was judged as the factor with dominant not the rule factor of image formation but fall of the bonding strength according [the increment in adhesive strength with the television element by fusion of an image formation layer] to laser radiation.

[0107] Laser record was performed by the same approach as an example 2 using the hot printing sheet

of example 3 example 1. Adhesive tape (Japanese Toden mind industrial incorporated company make, knitting-polyester TERUTE – PU No.31B) was laminated with sticking by pressure with the finger at the room temperature in the recording surface after cooling. When it exfoliated immediately, the image was formed on adhesive tape and the record line breadth was 7 micrometers.

[0108] Except for the point which does not apply example of comparison 1 heat stratum disjunctum, the comparison sample was created by the same approach as an example 1. In this hot printing sheet without heat stratum disjunctum, a transfer picture was not observed by the television element by the same approach as an example 1 at a laminating, the place which carried out laser record, and the television element after exfoliation development.

[0109] The light-and-heat conversion layer of seven sheets was created on the creation example 1 and these conditions of (Creation a) light-and-heat conversion layer of examples 4-8, the example 2 of a comparison – 3(1) hot-printing sheet.

[0110] (b) The coating liquid of a presentation of the concentration of the creation nitrocellulose of heat stratum disjunctum of 8 level ***** following was created.

Nitrocellulose (die cel incorporated company make, type RSes 1/2)

0.2 – 2 weight section Methyl ethyl ketone 50 weight sections Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate The component of 10 weight sections above was mixed under churning with the stirrer, and heat stratum disjunctum coating liquid was prepared. Using this coating liquid, on the above-mentioned light-and-heat conversion layer, it applied for 1 minute with the rotation spreading machine (120rpm), 100 degrees C dried for 2 minutes, and average thickness prepared the heat stratum disjunctum from 0.02 micrometers to 2 micrometers.

[0111] (c) The image formation layer of a Magenta was formed on each above-mentioned heat stratum disjunctum according to the same approach as the laminating example 1 of an image formation layer, and conditions.

[0112] (2) After putting the evaluation above-mentioned hot printing sheet of a laser recording characteristic on the same television element as an example 1 and carrying out a laminating through a heating roller, laser record and exfoliation development were performed. With the optical microscope, the existence of an imprint (color mixture) of the line breadth of the streak imprinted on the television element and the carbon black in a light-and-heat conversion layer was evaluated. A result is shown in Table 1.

[0113]

[Table 1]

表1：記録材料の構成と性能

	熱剥離層		評価結果	
	塗布液濃度 (重量%)	平均膜厚 (μm)	記録線幅 (μm)	混色
比較例 2	0.33	0.02	2	不良
実施例 4	0.4	0.03	4	良
実施例 5	0.6	0.05	6	良
実施例 6	0.8	0.08	5.5	良
実施例 7	1.7	0.2	7	良
実施例 8	2.3	0.3	3.5	良
比較例 3	3.2	0.5	0 (記録不可)	—

[0114] In 0.02 micrometers, sensibility is [the thick taste of heat stratum disjunctum] low (thin record line breadth), and the color mixture by carbon black imprint was observed. When thickness of heat stratum disjunctum was set to 0.03micro or more, while color mixture decreased, sensibility also improved, but when 0.3 micrometers was exceeded, it turned out that sensibility decreases rapidly.

[0115] (Creation a) light-and-heat conversion layer of an example 9(1) hot-printing sheet -- and -- The laminating of the heat stratum disjunctum was carried out a light-and-heat conversion layer and on it on the creation example 1 and these conditions of heat stratum disjunctum.

[0116]

(b) Preparation of the mother liquor for (Creation i) coating liquid of an image formation layer (for black masks) 20-% of the weight solution of a polyvinyl butyral (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN a turnip ****-** #200 0- L) (solvent: n-propanol) 63 weight sections Coloring material (a carbon black pigment, the Mitsubishi Kasei Corp. make, type MA-100)

24 weight sections Distributed assistant (the product made from ICI, Inc., SORUSUPA-SU S-20,000) The 0.6 weight sections N-propyl alcohol 40 weight sections Glass bead Distributed processing of the component of the 100 weight sections above was carried out for 2 hours using the paint shaker (Oriental energy machine incorporated company make), and the mother liquor was prepared.

[0117]

(ii) Preparation of coating liquid The above-mentioned mother liquor Ten weight sections N-propyl alcohol 30 weight sections Surfactant (the Dainippon Ink, Inc. make, megger fuck F-176PF) The component of the 0.05 weight section above was mixed under churning with the stirrer, and the image formation layer coating liquid for black masks was prepared.

[0118]

(iii) The above-mentioned coating liquid for image formation layers was applied to the front face of heat stratum disjunctum established in the base material for the spreading above-mentioned hot printing sheets of the image formation layer coating liquid for black masks for 1 minute using the rotation spreading machine (HOERA -), the spreading object was dried for 2 minutes in 100-degree C oven, the laminating of the image formation layer of thickness 0.6micro m (the ultraviolet concentration in the Macbeth concentration meter is 3.1) was carried out, and the hot printing sheet was created.

[0119] (2) preparation of the coating liquid for (Creation a) television layers of a television element -- next, the following was prepared as coating liquid for television layers.

Methyl methacrylate / ethyl acrylate / methacrylic-acid copolymer (the product made from Mitsubishi Rayon, trade name diamond NARU BR-77) 17 weight sections Alkyl acrylate / alkyl methacrylate copolymer 17 weight sections (the product made from Mitsubishi Rayon, trade name diamond NARU BR-64)

Pentaerythritol tetraacrylate 22 weight sections (the product made from New Nakamura Chemistry, trade name A-TMMT)

Surfactant The 0.4 weight sections (the Dainippon Ink make, trade name megger fuck F-177P)

Methyl ethyl ketone The 100 weight sections Hydroquinone monomethyl ether The 0.05 weight sections 2 and 2-dimethoxy 2-phenyl acetophenone (photopolymerization initiator)

The 1.5 weight section [0120] On polyethylene terephthalate with a spreading thickness [of a television layer] of 75 micrometers, (b) As an under coat for the improvement in adhesion A styrene-butadiene copolymer (0.5 micrometers in thickness) and the film which prepared gelatin (0.1 micrometers in thickness) in this order are used as a base material. The above-mentioned television layer coating liquid was applied using the rotation spreading machine (HOERA), it dried for 2 minutes in 100-degree C oven, and the television element of 26 micrometers of television layer membrane thickness was obtained.

[0121] (3) The through lamination and the layered product were created for the creation above-mentioned hot printing sheet and television element of a layered product to the heating roller by the approach of an example 1.

[0122]

(4) Laser record and exfoliation development were performed for the evaluation above-mentioned layered product of a laser recording characteristic and a mask image property by the same approach as an example 1. Subsequently, UV irradiation was performed to the television element after development by the UV irradiation printer for GURAFIKKUA-Thu (the Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. make, type PA-607), carrying out vacuum suction. It was 3 micrometers when the line breadth of the streak imprinted on the television element was measured with the optical microscope. Moreover, the streak section and the non-streak section were excellent also in damage resistance, and the engine performance on which the optical density of those or more with three and the non-image section with a wavelength of 350-450nm of 0.05 and optical contrast was also large, and could be burned the printing version and the ultraviolet radiation study concentration of the image section excelled [engine performance] in it as mask images, such as business, was shown further.

[0123] The same base material and coating liquid as the creation example 1 of (Creation a) light-and-heat conversion layer of an example 10(1) hot-printing sheet are used, The light-and-heat conversion layer was created by the same approach as an example 1.

[0124]

(b) Preparation of the creation (i) coating liquid of heat stratum disjunctum Chlorinated polyethylene (the Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd. make, super kuron 907 HA) One weight section Toluene The component of the 100 weight sections above was mixed under churning with the stirrer, and the coating liquid for heat stratum disjunctum was prepared.

[0125] (ii) By the same approach as the laminating example 1 of heat stratum disjunctum, the laminating of the heat stratum disjunctum of spreading and 0.1 micrometers of average thickness was carried out for the coating liquid of the above-mentioned heat stratum disjunctum on preparation and the above-mentioned light-and-heat conversion layer.

[0126] (c) By the same approach as the creation example 1 of an image formation layer, on preparation and the above-mentioned heat stratum disjunctum, it applied, the laminating of the coating liquid for image formation layers was carried out, and the hot printing sheet was created.

[0127] (2) The television element used in the evaluation example 1 of a laser recording characteristic was piled up with the above-mentioned television element, by the same approach as an example 1, it let the heating roller pass and, subsequently laser record and exfoliation development were performed. The image imprinted on the television element does not have the color mixture by the laser beam absorber, either, and record line breadth showed 3 micrometers.

[0128] The laminating of the heat stratum disjunctum was carried out a light-and-heat conversion layer and on it on the creation example 1 and these conditions of (Creation a) light-and-heat conversion layer of an example of comparison 4(1) hot-printing sheet, and heat stratum disjunctum.

[0129]

(b) Preparation of the mother liquor for (Creation i) coating liquid of an image formation layer (for black masks) Polyvinyl butyral (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, DIN a turnip ****-** #200 0- L) 24 weight sections Coloring material (a carbon black pigment, the Mitsubishi Kasei Corp. make, type MA-100)

Twelve weight sections Distributed assistant (the product made from ICI, Inc., SORUSUPA-SU S-20,000) The 0.8 weight sections N-propyl alcohol The 100 weight sections Glass bead Distributed processing of the component of the 100 weight sections above was carried out for 2 hours using the paint shaker (Oriental energy machine incorporated company make), and the mother liquor was prepared.

[0130]

(ii) Preparation of coating liquid The above-mentioned mother liquor Ten weight sections N-propyl alcohol 40 weight sections Surfactant (the Dainippon Ink, Inc. make, megger fuck F-176PF)

The component of the 0.05 weight section above was mixed under churning with the stirrer, and the image formation layer coating liquid for black was prepared.

[0131] (iii) The above-mentioned coating liquid for image formation layers was applied to the front face of heat stratum disjunctum established in the base material for the spreading above-mentioned hot printing sheets of black image formation layer coating liquid for 1 minute using the rotation spreading machine (HOERA -), the spreading object was dried for 2 minutes in 100-degree C oven, the laminating of the image formation layer of 2.1 micrometers of thickness was carried out, and the hot printing sheet was created.

[0132] (2) The television element used in the evaluation example 1 of a laser recording characteristic was piled up with the above-mentioned television element, by the same approach as an example 1, it let the heating roller pass and, subsequently laser record (a scan speed is 1m/second) and exfoliation development were performed. The obtained image had very bad resolution, and sensibility was also low.

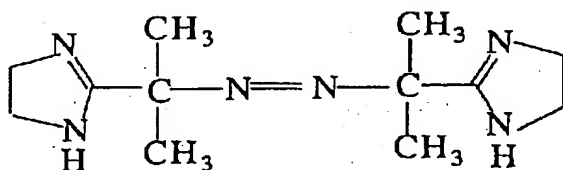
[0133] The light-and-heat conversion layer was created by the same approach as an example 1 using the same base material and coating liquid as the creation example 1 of (Creation a) light-and-heat conversion layer of an example 11(1) hot-printing sheet.

[0134]

(b) Preparation of the creation (i) coating liquid of heat stratum disjunctum Nitrocellulose (die cel incorporated company make, a type RSes 1/2) The 0.6 weight sections Diazonium compound (structure expression A) (pyrolysis initiation temperature by DSC: 120 degrees C)

The 0.4 weight section [0135]

[Formula 1]



構造式 A

[0136]

Methyl ethyl ketone The 100 weight sections Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate The component of 20 weight sections above was mixed under churning with the stirrer, and the coating liquid for heat stratum disjunctum was prepared.

[0137] (ii) By the same approach as the laminating example 1 of heat stratum disjunctum, on preparation and the above-mentioned light-and-heat conversion layer, it applied and the laminating of the coating liquid of the above-mentioned heat stratum disjunctum was carried out. It was 0.1 micrometers when thickness was evaluated like the example 1.

[0138] (c) By the same approach as the creation example 1 of an image formation layer, it is preparation about the coating liquid for image formation layers, On the above-mentioned heat stratum disjunctum, it applied, and the laminating was carried out and the hot printing sheet was created.

[0139] (2) Laser record was performed by the same approach as the evaluation example 3 of a laser recording characteristic, and, subsequently the laminating of adhesive tape and exfoliation development were performed. It has [the image imprinted on the television element] the color mixture by the laser beam absorber and was good, and record line breadth showed 9 micrometers and about 30% of sensibility rise was accepted compared with the case (example 3) where there is no diazonium compound addition into heat stratum disjunctum.

[0140] A light-and-heat conversion layer and heat stratum disjunctum were prepared on the base material at this order by the same approach as the creation example 1 of an example 12(a) light-and-

heat conversion layer and heat stratum disjunctum.

[0141]

(b) the (Preparation i) cyanogen polyvinyl butyral (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make and DIN -- a turnip -- ****-** #200) of each mother liquor for color image formation layer coating liquid 20-% of the weight solution (solvent: n-propanol) coloring material of 0-L 63 weight sections () [a cyanogen pigment, the Toyo Ink, Inc. make,] [No700-blue 10FG CY] - Blue and C.I.Pigment Blue 15:4 Twelve weight sections Distributed assistant (product [made from ICI, Inc.], SO RUSUPA-SU S-20,000) 0.8 weight section Distributed assistant (the product made from ICI, Inc., SORUSUPA-SU S-12,000) The 0.2 weight sections N-propyl alcohol 60 weight section Glass bead The 100 weight sections [0142]

(ii) -- a yellow polyvinyl butyral (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make and DIN -- a turnip -- ****-** #200) 20-% of the weight solution (solvent: n-propanol) coloring material of 0-L 63 weight sections () [a cyanogen pigment, the Toyo Ink, Inc. make,] [No.1401-G RIONO-Louis] Yellow and C.I.Pigment Yellow 14 Twelve weight sections Distributed assistant (the product made from ICI, Inc., SORUSUPA-SU S-20,000) The 0.8 weight sections N-propyl alcohol 60 weight section Glass bead The 100 weight sections [0143]

(iii) a black polyvinyl butyral (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make and DIN -- a turnip -- ****-** #200) 20-% of the weight solution (solvent: n-propanol) coloring material of 0-L 63 weight sections () [a carbon black pigment, the Mitsubishi-Kasei Corp. make,] [type MA-100 C.I.] Pigment Black 7 Twelve weight sections Distributed assistant (the product made from ICI, Inc., SORUSUPA-SU S-20,000) The 0.8 weight sections N-propyl alcohol 60 weight section Glass bead Distributed processing of the component of the 100 weight sections above was carried out for 2 hours using the paint shaker (Oriental energy machine incorporated company make), and each color mother liquor was prepared.

[0144] (c) About the preparation cyanogen of coating liquid, and black, coating liquid was prepared by the same approach as an example 1. The coating liquid of the following presentation was prepared about the yellow.

The above-mentioned yellow mother liquor 20 weight sections N-propyl alcohol 60 weight sections Surfactant (the Dainippon Ink, Inc. make, megger fuck F-176PF)

The component of the 0.05 weight section above was mixed under churning with the stirrer, and the image formation layer coating liquid for yellows was prepared.

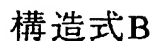
[0145] (d) On the front face of heat stratum disjunctum established in the base material for the creation above-mentioned hot printing sheets of the spreading and the hot printing sheet of each color image formation layer coating liquid, the above-mentioned cyanogen, a yellow, and the coating liquid for black image formation layers were applied and dried by the same approach as an example 1, and the hot printing sheet corresponding to each color was created. each thickness of cyanogen, a yellow, and a black image formation layer -- 0.3 micrometers, 0.6 micrometers, and 0.3 micrometers -- it is -- moreover, it the optical density corresponding to **** -- each 0.6 and 0. -- it was 7 and 0.8 (Macbeth concentration meter).

[0146] (e) On the television element used in the record example 1 of a multi-colored picture image, the above-mentioned black hot printing sheet was piled up, and the layered product was created by the same approach as an example 1. Subsequently, laser record was carried out by the same approach as an example 1. With the black picture signal after separating the color of a color copy, it became irregular and the laser beam at this time was irradiated. It recorded, and on the black image of the television element by which exfoliation development was carried out, the above-mentioned cyanogen hot printing sheet was piled up, and a laminating, cyanogen image recording, and development were repeated by the same approach as the above. Next, also about the Magenta hot printing layer and the above-mentioned yellow hot printing layer which were used in the example 1, when the above-mentioned laminating, record, and development were repeated in this order, the good color picture was obtained on the television element.

[0147] (f) The color picture formed in the imprint above-mentioned television element to mark printed

[0148] (Creation a) light-and-heat conversion layer of an example 13(1) hot-printing sheet The coating liquid for light-and-heat conversion layers of the creation following was prepared.

[Formula 2]



[0151] (b) heat stratum disjunctum and the coating liquid of each image formation layer were prepared by the same approach as the laminating example 1 of heat stratum disjunctum and an image formation layer, it applied and dried on the above-mentioned light-and-heat conversion layer, and the hot printing sheet of a Magenta was created.

[0152] (2) From the image formation layer side of the evaluation above-mentioned hot printing sheet of a semiconductor laser recording characteristic, semiconductor laser light was irradiated on condition that the following, and the record test was performed.

Semiconductor laser wavelength ; The beam diameter on 830nm light-and-heat conversion layer; laser power on 10-micrometer film surface ; 21mW laser radiation time amount ; 5 microseconds [0153] (3) The television element used in the laminating of a television element and the exfoliation development example 1 was put on the hot printing sheet [finishing / the above-mentioned record], the through laminating was carried out to the heating roller on an example 1 and these conditions, and, subsequently exfoliation development was performed. The Magenta image of the laser radiation section was imprinted at the television element side after exfoliation. When observed under the microscope, there is no color mixture by infrared-absorption coloring matter, and the circular image which is the big diameter of 8 micrometers of contrast was shown.

[0154]

[Effect of the Invention] The hot printing sheet and the image formation approach of this invention are the ingredient and approach of doing so the remarkable effectiveness that it is high resolution and the image of the good hue by the color material of arbitration can be easily formed with dry process. In this invention, while being able to form the image of the hue of arbitration by carrying out functional separation of the light-and-heat conversion layer and image formation layer of the hot printing sheet to be used, the imprint of the laser beam absorber in a light-and-heat conversion layer and discoloration (color mixture) of an image can be prevented by preparing heat stratum disjunctum among both layers. Furthermore, in order to use an ingredient with pyrolysis temperature low as heat stratum disjunctum, it has the effectiveness of raising record sensibility remarkably. Moreover, since thickness of an image formation layer can be made small, the effectiveness that very high resolution is shown can also be done so. Especially if the hot printing sheet and the image formation approach of this invention are used for manufacture of a direct digital color proof, they are advantageous.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing typically the cross section of an example of the hot printing sheet of this invention.

[Drawing 2] It is the sectional view showing typically the cross section of an example of the television element used for the image formation approach of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view showing typically the laminating condition of the hot printing sheet of this invention, and the television element used for image formation.

[Drawing 4] The hot printing sheet of this invention is the sectional view showing typically the condition

(latent image) that laser record was carried out.

[Drawing 5] The hot printing sheet of this invention is the sectional view showing typically the condition that exfoliation development is carried out, after laser record is carried out.

[Description of Notations]

1 Hot Printing Sheet

11 Hot Printing Sheet Base Material

12 Light-and-Heat Conversion Layer

13 Heat Stratum Disjunctum

14 Image Formation Layer

2 Television Element

21 Television Base Material

22 Television Layer

HEL High density energy light (laser beam etc.)

14A The image formation layer of a high density energy light exposure part,

14B The image formation layer of a high density energy non-light exposed part,

14a The adhesive strength fall part of the high density energy light exposure section

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-219052

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/26

5/40

G 0 3 F 3/10

B 8004-2H

8305-2H

8305-2H

B 4 1 M 5/ 26

Q

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-275749

(22)出願日 平成5年(1993)11月4日

(31)優先権主張番号 特願平4-297306

(32)優先日 平4(1992)11月6日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 高橋 洋之介

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 中村 秀之

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 篠崎 文明

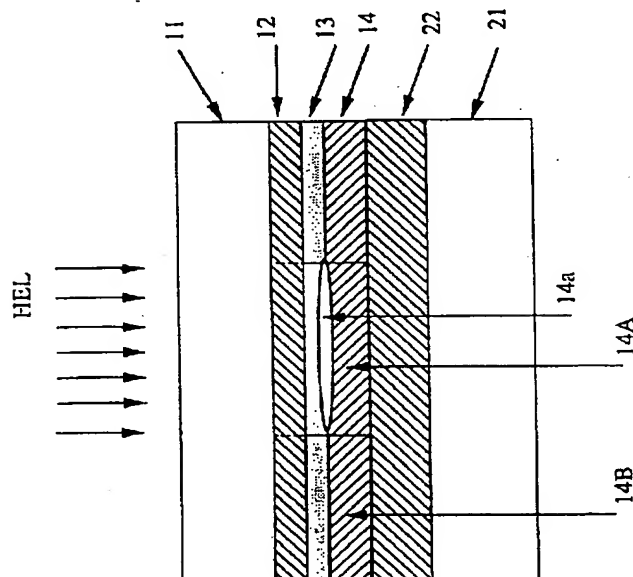
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 熱転写シート及び画像形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 画像電気信号で変調された光信号により、明室内で乾式で画像記録することができ、任意の色材を含み、変色の無い多色画像を高感度、高解像度で容易に形成することができる熱転写シート、及び画像形成方法を提供する。

【構成】 支持体上に光熱変換物質を含む光熱変換層、熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられており、画像形成層と光熱変換層の間の結合力が高密度エネルギー光照射により、小さくなることを特徴とする熱転写シート。及びこの熱転写シートの画像形成層の上に受像要素を積層し、高密度エネルギー光を画像様に照射して、光熱変換層と画像形成層間の結合力を低下させ、その後、支持体と受像要素を引き離し、高密度エネルギー光非照射領域の画像形成層を支持体側に残し、高密度エネルギー光照射領域の画像形成層を受像要素上に転写することにより、受像要素上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられて構成されており、該熱剥離層の介在により結合されている該画像形成層と光熱変換層の間の結合力が、高密度エネルギー光照射により小さくなる熱転写シートにおいて、該熱剥離層の平均膜厚が0.03～0.3μmであることを特徴とする熱転写シート。

【請求項2】 請求項1に記載の熱転写シートを用いて、(a) 受像要素を、該画像形成層に重ね、積層する工程、(b) 高密度エネルギー光を該積層体に画像様に照射して、該熱剥離層により結合されていた該光熱変換層と画像形成層間の結合力を低下させる工程、(c) 該熱転写シートと該受像要素とを引き離し、高密度エネルギー光非照射領域の画像形成層を熱転写シート側に残し、高密度エネルギー光照射領域の画像形成層を受像要素上に転写する工程、から成ることを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 請求項1に記載の熱転写シートを用いて、(a) 高密度エネルギー光を該熱転写シートに画像様に照射して、該熱剥離層により結合されていた該光熱変換層と画像形成層間の結合力を低下させる工程、

(b) 受像要素を該画像形成層上に重ね、積層する工程、(c) 該熱転写シートと該受像要素とを引き離し、高密度エネルギー光非照射領域の画像形成層を熱転写シート側に残し、高密度エネルギー光照射領域の画像形成層を受像要素上に転写する工程、から成ることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は乾式現像法による画像記録を可能とする熱転写シート、及びそれを用いた画像形成方法に関するものであり、特にデジタル画像信号からレーザー記録により、印刷分野におけるカラーブルーフ(Direct Digital Color Proof; DDCP)、もしくはマスク画像を得るための材料、及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 グラフィックアーツ分野においては、カラー原稿からリスフィルムにより一組の色分解フィルムを出力し、それを用いて、印刷版焼き付けが行われるが、本印刷を行う前に、色分解フィルムからカラーブルーフを作成し、色分解工程での誤りチェック、色補正の必要性チェック等が一般に行われている。このカラーブルーフ用の材料としては、印刷物との近似性から、印刷本紙上での画像形成と共に、色材として顔料の使用が好ましいとされている。更に中間調画像の高再現性を可能にする高解像力、及び高い工程安定性と共に、近年は現像液を使用しない乾式ブルーフ作成法が要望されている。また最近の印刷前工程(プリプレス分野)における

2

電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラーブルーフを作成する材料と記録システムに対する要求が高まっている。

【0003】 高画質のカラーブルーフを得るためには、一般的には150線/インチ以上の網点画像を再現させる必要がある。そのためデジタル信号から高画質の網点を記録するために、デジタル信号で変調可能で、且つ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザー光を、記録ヘッドとして使用することが好ましい。そのため記録材料には、網点再現可能な高解像力と共に、レーザー光に対する高い記録感度が必要とされる。高いレーザー記録感度を有し、且つ高解像力、乾式現像可能な方法として、特表平2-501552号公報に一例が開示されている。この公報中には、画像形成照射線に対して透過性の材料から形成されており、高められた温度で液化、流動性にするのできる画像形成表面層を有する支持体：上記表面層の上に被覆されている多孔質または粒子状の画像形成性の層であり、この画像形成物質が当該画像形成物質と上記表面層との間の接着力よりも大きい凝集強度を示すものである層：を有し、上記層中の物質のうち少なくとも一種は上記照射線を吸収して、画像形成表面層の物質を液化させることができる熱エネルギーに変換するものであり：上記表面層の物質は液化された時に画像形成物質中に毛細管的流動を示すものであり、これにより画像形成表面層が冷却されると、画像形成物質の層全体が実質的に固定される熱画像形成要素を使用する方法が開示されている。

【0004】 即ち、特表平2-501552号公報に開示された画像形成方法は、画像形成照射線に対して透過性の材料からなる支持体に、上記照射線で照射された部分の画像形成層を、照射線で照射されない部分の画像形成層との接着力よりも強い接着力で結合させることにより、支持体の表面に画像を形成する方法である。この方法は、画像形成照射線としてレーザー光のような高密度エネルギー光走査により画像を記録することができる方法であるが、画像形成層に、レーザー光の吸収と熱変換の機能を持たせているために、半導体レーザー等の単一波長光源で多色画像を形成することは困難であった。

【0005】 上記特表平2-501552号公報による方法では困難な多色画像形成を可能にする方法が特開昭62-140884号公報に記載されている。この公報には、支持体上にレーザー光を吸収して熱に変換する層

(光熱変換層)、色材、ワックス類などの低融点物質を含む熱溶融型画像形成層がこの順に設けられた材料を用い、レーザー光の吸収により生じた熱により画像形成層を溶融させ、受像体へ付着、転写させることにより、画像を形成する方法が開示されている。この方法によれば、画像形成層にレーザー光吸収物質を含有させる必要がないため、各種色相の画像を同一受像体へ転写することにより、色相の優れた多色画像を形成することが可能であ

(3)

3

る。しかしながらこの方法では、画像形成層の受像体への転写を比較的低温で行わせる為に、色材以外にワックス等の添加剤を画像形成層に多量に含有させる必要があり、結果として画像形成層の膜厚は一般的に $1\mu\text{m}$ 以上の比較的大きな値となる。そのため材料の昇温に必要とされるエネルギーが大きくなり、レーザ感度の低下を招くと共に、転写時の解像力の点でも不利となり、実用化を図る上で大きな障害になっている。尚、上記特開昭62-140884号公報記載の実施例1には、画像形成層（インキ層）がワックス等の低融点物質を含まず、受像層に低融点物質を含有する例も開示されている。この場合、画像形成層の厚みを小さく出来るため、解像力の点では好ましいが、レーザの熱エネルギーを、厚い受像層まで伝熱し、加熱、溶融させる必要があるため、記録感度に大きな問題が残されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】乾式で高感度、高解像力、且つ色相に優れた高密度エネルギー光記録材料、及びそれを用いた画像形成方法を提供する。特にデジタル画像信号で変調されたレーザ光により、印刷物近似性の高いカラーブレイクをダイレクトに作成するための材料、及び方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、

1. 支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられて構成されており、該熱剥離層の介在により結合されている該画像形成層と光熱変換層の間の結合力が、高密度エネルギー光照射により小さくなる熱転写シートにおいて、該熱剥離層の平均膜厚が $0.03\sim0.3\mu\text{m}$ であることを特徴とする熱転写シート、及び
2. 上記1.に記載の熱転写シートを用いて、(a)受像要素を、該画像形成層に重ね、積層する工程、(b)高密度エネルギー光を該積層体に画像様に照射して、該熱剥離層により結合されていた該光熱変換層と画像形成層間の結合力を低下させる工程、(c)該熱転写シートと該受像要素とを引き離し、高密度エネルギー光非照射領域の画像形成層を熱転写シート側に残し、高密度エネルギー光照射領域の画像形成層を受像要素上に転写する工程、から成ることを特徴とする画像形成方法、もしくは、
3. 上記1.に記載の熱転写シートを用いて、(a)高密度エネルギー光を該熱転写シートに画像様に照射して、該熱剥離層により結合されていた該光熱変換層と画像形成層間の結合力を低下させる工程、(b)受像要素を該画像形成層上に重ね、積層する工程、(c)該熱転写シートと該受像要素とを引き離し、高密度エネルギー光非照射領域の画像形成層を熱転写シート側に残し、高密度エネルギー光照射領域の画像形成層を受像要素に転写する工程、から成ることを特徴とする画像形成方

4

法、により達成された。

【0008】以下に、本発明の好適な態様の例を示す。

【0009】(1)支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、平均膜厚が $0.03\sim0.3\mu\text{m}$ の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられてなる熱転写シート、及び、高密度エネルギー光照射の直前に、該熱転写シートに受像要素を積層することを特徴とする上記の画像形成方法。

【0010】(2)高密度エネルギー光照射による光熱変換層と画像形成層間の結合力の低下が、熱剥離層と光熱変換層間の結合力低下、熱剥離層と画像形成層間の結合力低下、または熱剥離層の凝集力低下の一種以上によるものであることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0011】(3)上記熱剥離層が、上記光熱変換層材料の熱変化温度よりも低い熱変化温度の材料を含むことを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0012】(4)上記熱剥離層の熱変化が、熱分解であることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0013】(5)上記熱剥離層が、ポリマーを含むことを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0014】(6)上記熱剥離層中のポリマーがニトロセルロース、及び塩素化ポリオレフィンから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0015】(7)上記熱剥離層が、ポリマー以外に発熱分解性低分子化合物を含むことを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0016】(8)上記発熱分解性低分子化合物がガス発生性化合物であることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0017】(9)上記熱剥離層中の発熱分解性化合物が、 280°C 以下に熱分解温度を有する低分子化合物であることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0018】(10)上記熱剥離層中の発熱分解性化合物が、ジアゾニウム化合物、アジド化合物から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0019】(11)上記光熱変換層の熱変化が、熱分解、及び／又は融解による形状変化であることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0020】(12)上記光熱変換層の熱変化温度が、上記熱剥離層の熱変化温度に比べ、 20°C 以上高いことを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0021】(13)上記光熱変換層中の光熱変換材料が、カーボンブラック、及び／又はグラファイトであることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方

(4)

5

法。

【0022】(14) 上記光熱変換層中の光熱変換材料が、赤外線吸収色素であることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0023】(15) 上記光熱変換層中が、水溶性ポリマーもしくはアルコール可溶性ポリマーからなるバインダーを含有することを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0024】(16) 上記光熱変換層の平均厚さが0.05～2 μ mであることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0025】(17) 上記光熱変換層の高密度エネルギー光波長での光吸収率が70%以上であることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0026】(18) 上記支持体が、高密度エネルギー光に関して透過性の材料からなることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0027】(19) 上記支持体が、ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0028】(20) 上記画像形成層が、色材とポリマーバインダーを含むことを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0029】(21) 上記画像形成層がバインダーとして、平均分子量5,000～100,000のポリマーを含むことを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0030】(22) 上記画像形成層中の色材とバインダーの重量比が1:5～10:1であることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0031】(23) 上記画像形成層が、色材とバインダー以外に、加塑剤を含有することを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0032】(24) 上記画像形成層の厚さが0.1～1 μ mであることを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0033】(25) 上記受像要素が受像支持体、及びその上に設けられた受像層から成ることを特徴とする上記の画像形成方法。

【0034】(26) 上記受像層が、ヴィカー法(Vickers法)による軟化温度が80℃以下のポリマーにより形成されていることを特徴とする上記の画像形成方法。

【0035】(27) 上記受像層が、ポリマーバインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤を含むことを特徴とする上記の画像形成方法。

【0036】(28) 上記受像支持体の厚さが、10～400 μ mであることを特徴とする上記の画像形成方法。

【0037】(29) 上記高密度エネルギー光記録直前の、熱転写シートと受像体の積層が、表面温度130℃

6

以下のヒートローラーによって行われることを特徴とする上記の画像形成方法。

【0038】(30) 高密度エネルギー光記録後、熱転写シートから引き離され、第一の色相(p)の画像が形成された受像要素上に、第二の色相(q)の熱転写シートを積層し、高密度エネルギー光記録、剥離現象の工程を繰り返して、多色画像を受像要素上に形成することを特徴とする上記の熱転写シート、及び画像形成方法。

【0039】(31) 高密度エネルギー光記録後、熱転写シートから引き離され、受像層上に画像が形成された受像要素を最終画像支持体に積層し、次いで受像要素と最終画像支持体を引き離し、画像を受像層と一体の状態で最終画像支持体に転写することを特徴とする上記の画像形成方法。

【0040】(32) 上記高密度エネルギー光がレーザー光であることを特徴とする、上記の画像形成方法。

【0041】(33) 上記高密度エネルギー光が半導体レーザー光であることを特徴とする上記の画像形成方法。

【0042】(34) 上記レーザー光を、光熱変換層上でビーム径5～50 μ mに集光し、速度1m/秒以上の速度で走査・記録することを特徴とする上記の画像形成方法。

【0043】本発明を、添付する図面を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の画像形成方法で使用する熱転写シートの一例の断面を模式的に示す断面図である。図1において、熱転写シート1は、支持体11の上に光熱変換層12、熱剥離層13が設けられ、更にその上に画像形成層14が設けられ構成されている。

【0044】図2は本発明で使用する受像要素2の一例の断面を模式的に示す断面図である。図2において、受像要素2は、受像支持体21の上に受像層22が設けられて構成されている。

【0045】図3は、熱転写シートが受像要素にラミネーされた状態を模式的に示す。11は熱転写シート支持体、12は光熱変換層、13は熱剥離層、14は画像形成層、21は受像要素支持体、22は受像層を示す。

【0046】図4は、レーザー記録後の熱転写シートの様子の一例を模式的に示す。11は熱転写シート支持体、12は光熱変換層、13は熱剥離層、14は画像形成層、21は受像要素支持体、22は受像層を示す。また、HELは高密度エネルギー光(レーザー光等)、14A、14Bは各々照射部、非照射部の画像形成層、14aは照射による接着力低下部分を模式的に示す。

【0047】図5は、剥離現象時の熱転写シートの様子を模式的に示す。11は熱転写シート支持体、12は光熱変換層、13は熱剥離層、21は受像要素支持体、22は受像層を示す。また、14A、14Bは各々照射部、非照射部の画像形成層を模式的に示す。

【0048】本発明の熱転写シートの支持体11は、光

(5)

7

熱変換層、熱剥離層、画像形成層を機械的に支持する働きを持つ。その材質としては機械的強度が強く、耐熱性を有すると同時に有機溶剤に対する耐性の大きな材質が好ましい。また、光照射を支持体側から行う場合には、該光波長に対して支持体の光透過率が大きい必要があり、さらに光源としてレーザを使用し、 $10\mu\text{m}$ 以下の小スポットに絞り込む場合には、支持体の複屈折率が小さいことが好ましい。支持体11の厚みについては上記の特性を有していればシート状、板状いずれでも良く、その使用目的に応じて使用される。一般的な用途としては、シート状の支持体が好適に用いられ、その際には5～300 μm 、好ましくは25～150 μm の厚みが用いられる。

【0049】支持体11の材料としては、一般的には例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの高分子化合物を挙げることができ、特に、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度、熱に対する寸法安定性の点で好ましい。支持体11の表面には、光熱変換層との密着性をあげるためにグロー放電処理、コロナ放電処理などの物理的な表面処理がなされていてもよい。また、図1には示されていないが、必要に応じて支持体11と光熱変換層の間に、下塗層を設けても良い。下塗層としては、支持体と光熱変換層両者の間の密着性が大きく、また後述する熱剥離層よりも耐熱性が大きな材料が好ましい。また、支持体11への熱伝導による感度低下を小さくするためには、ポリスチレン等の熱伝導率の小さな材料が好ましい。これらの条件、及び光熱変換層の塗布溶剤に対する耐性を考慮して、被膜性のあるポリマー材料中から、適宜選択される。その厚みには特に制限は無いが、通常は0.01 μm から2 μm が好ましい。また支持体の、光熱変換層とは反対面にも必要に応じて、例えば反射防止層塗布等、各種処理がなされていてもよい。

【0050】本発明に用いる光熱変換層12は、レーザ光、キセノンフラッシュ等の光源から照射される高密度エネルギー光を吸収して熱エネルギーに変換する働きを有する。光源としては前述したようにレーザ、特に半導体レーザを使用することが好ましい。光熱変換層中には該高密度の光を吸収する物質が含まれる。このような物質としては、カーボンブラックの様な黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物を用いた顔料などが好ましい。また光ディスクなど高密度レーザ記録に使用される材料も一般に半導体レーザ光を強く吸収するため、本目的にも好適に使用される。有機色素がその代表的な例であり、インドレニン色素等のシアニン色素、アントラキノン系、アズレン系、フタロシアニン系等の色素、ジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物等の色素を挙げ

8

ることができる。記録感度の点からは、光熱変換層はできるだけ薄いことが好ましく、そのため照射光波長における吸光係数の大きなシアニン色素、フタロシアニン系色素などがより好ましい。

【0051】本発明の光吸収材料としては、無機材料も使用可能である。半導体レーザ光吸収特性の点からは一般に金属材料が好ましい。金属材料を用いる場合には、例えば真空蒸着膜のような薄膜として光熱変換層を形成する場合と、上記の顔料と同様にバインダー中に分散された形で形成する二通りの方法がある。スパッタリング法等の真空薄膜法により金属を製膜すると、一般に光反射率が高くなり、レーザ記録感度の上で好ましくない。そのような場合には、一般的な方法として、異なった屈折率を有する材料（例えばカルコゲン材料）を積層して反射防止効果を持たせることが有効であり、また他の方法として、酸素ガスを導入しながら真空製膜、もしくは金属酸化物・硫化物などの無機化合物を金属と混合製膜する等の方法により、反射率を低下させることが可能である。

【0052】真空薄膜法による本発明の光熱変換層の材料としては、Sn, Bi, Te, Sb等、熱伝導率が低い金属及びその合金が挙げられる。これら金属の反射率を下げるために、上記したように屈折率の異なるカルコゲン化合物を光入射側に積層することが好ましい。また、カルコゲン化合物等の無機化合物と上記金属膜の混合は、反射率と同時に金属膜の熱伝導率を下げるができるため、特に有効である。この様な効果を有する材料としては、SnS, InS, GeS等の硫化物、In, Sn, Te, Ga等の酸化物等が挙げられる。これらの材料のうちから、光熱変換層として必要とされる耐熱性（融点、分解温度）を考慮して、適宜選択されて使用される。これらの金属と無機化合物を積層する方法としては、蒸着材料、もしくはスパッタ材料として、予め混合した材料を用いる方法がある。更に、真空槽内にこれら金属と、無機化合物の両者を仕込み、抵抗加熱等の方法によりエネルギーを与え、両者を同時に基板上に混合させながら、膜として付着させる方法がある。本発明に用いられる真空薄膜の厚みは、用いる金属、無機化合物の種類、混合比によって変わるが、総計として0.01 μm から0.5 μm 、好ましくは0.03 μm から0.1 μm である。また混合比は、同様に材料の種類によって変わるが、一般に金属と無機化合物の重量比は5:1から1:3、好ましくは2:1から1:2である。

【0053】またバインダー中に分散された金属微粒子を光吸収材として用いる代表的な例として、金属微粒子を溶液中バインダーと共に分散する方法があり、他の方法としてハロゲン化銀を用いた写真乳剤を露光・現像して得られる黒化金属膜がある。更に、ペヘン酸銀などの有機金属化合物を、溶液中またはフィルム中、還元剤と共存させながら加熱することにより、in-situで金属微

(6)

9

粒子を析出させる方法なども当業者に公知である。

【0054】光吸収材料として顔料、色素等を用いる場合、これらは一般に被膜強度、即ち凝集力が小さく、一般に剥離方式で現像するためには、光熱変換層にはバインダーを含有させる必要がある。そのようなバインダーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のようなアクリル系モノマーの単独重合体又は共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のようなビニル系ポリマー及びそれらの共重合体、ポリエステル、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエンスチレン共重合体のようなゴム系ポリマー等の熱加塑性ポリマー、アクリル酸エステル、エポキシ化合物等の光重合性、または熱重合性化合物を重合・架橋させたポリマー等が用いられる。

【0055】このような記録方法では、高密度光照射時、一般的に光熱変換層は極めて高い温度に上昇する。その昇温による光熱変換層の変質、融解等によりアブレーション (Ablation) が起きると、剥離現像の際、光熱変換層の一部が受像体へ転写し、画像形成層の色相と混じる (混色) 原因となる。そのため本発明に用いる光熱変換層の材料の熱変化温度は、後述する熱剥離層材料のそれよりも高いことが好ましい。ここで熱変化とは、その層に含まれる材料の溶融変形、熱分解を示す。光熱変換層が光吸収材とバインダーから構成される場合、バインダーの耐熱性は特に重要である。

【0056】バインダーに必要とされる熱変化温度は、光熱変換物質の種類と混合量、熱剥離層材料の熱変化温度によっても変わるが、一般的には200℃以上、特に250℃以上の熱分解温度を有するポリマーが好ましい。この条件を満たし、且つ塗布、製膜の容易さ、上に積層する熱剥離層溶剤への耐性等の理由から、バインダーとしてはポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー、ポリビニルブチラール、ナイロン等のアルコール可溶性ポリマーが好適に使用される。これら色素、顔料の光熱変換物質とバインダーの比率は重量比で1:5~10:1、好ましくは1:3~3:1である。この比率が小さすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、光熱変換物質の転写・混色を誘発しやすい。また、この比率が大きすぎると、一定の光吸収率を出すための膜厚が大きくなり、感度低下を招きやすい。

【0057】上記顔料、色素を用いた光熱変換層の膜厚は用いる色材、バインダーの性質によって変わるが、一般的には平均0.05~2μm、好ましくは平均0.1~1μmであり、且つ、レーザ光波長での光吸収率が70%以上であることが好ましい。

【0058】上記顔料、色素等の色材とバインダーを含

10

む光熱変換層の場合、色材とバインダーの重量比が大きくなるにつれ、光熱変換層の表面のミクロな平滑性が失われる場合がある。特に顔料を用いると、顔料粒子の形状の影響を受けて、表面が凹凸状となる。更に顔料比を大きくすると、光熱変換層の膜が多孔質状となる。そのため光熱変換層の膜厚 (塗布量) は、ミクロには場所により均一でない場合も生じる。しかし、本発明の目的を達成する上で重要なことは、熱剥離層が実質的に光熱変換層表面全体を覆っていることであり、熱剥離層のミクロな膜厚変動周期が、画像を形成する画素の大きさ (一般には5μm以上) 以下のピッチの場合には、大きく特性を損なうことは少ない。

【0059】この光熱変換層を支持体上に設けるには、当業者にとって公知の方法により行うことが出来る。即ち、これらの光吸収材とバインダーを有機溶剤に溶かし、ホエラー、スピンナー等の回転塗布法、グラビア、ドクターブレード等を用いたウエブ塗布法、ディップコート等の方法により塗布する。また顔料を用いる場合には、ボールミル、超音波、ペイトシェーカー等、公知の方法により行われる。溶剤としては水、アルコール、ケトン類、セロソルブアセテート類等バインダー、色剤に適した一般的な溶剤を用いることが出来る。

【0060】本発明に用いる熱剥離層13は、高密度エネルギー光非照射状態で光熱変換層12と画像形成層14の間に介在、両者を結合させる機能を有する。また、剥離現像の際に、高密度エネルギー光照射領域の光熱変換層の一部が、受像体へ転写、混色することを防止すると共に、記録感度を向上させるための役割も果たす。即ち、光熱変換層12で吸収した熱を受けて、光熱変換層と熱剥離層の間の結合力、熱剥離層と画像形成層の間の結合力、もしくは熱剥離層の凝集力、の何れかを低下させる作用を有する層である。上記の機能を満たすには、光熱変換層の熱変化 (バインダー、色材等の熱分解) が起きるより低い照射エネルギーで、上記の結合力もしくは凝集力変化が起きる必要があり、そのために本発明に用いられる熱剥離層の熱変化温度は、光熱変換層の熱変化温度よりも低く設計される。この熱変化温度を低下させることにより、熱剥離層が無い場合に比べ、混色防止と共に、低い照射エネルギーで転写が誘起され、高速記録に有利となる。本発明に用いる熱剥離層13は剥離現像時、高密度エネルギー光非照射領域の画像形成層が受像体に転写しないような適度の結合力、凝集力を有する必要がある。

【0061】本発明の熱剥離層は、上記の条件を満たすためにポリマー材料を含む。その中で、比較的熱分解温度の低いポリマーを選択して使用することが好ましい。また一般のポリマー中に、熱分解性低分子化合物を添加して、熱剥離効果を付与することも可能である。本発明の熱剥離層に用いるポリマー材料としては、例えばニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリ

(7)

11

オレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、ポリイソブチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、エチルセルロース等のセルロースエステル等が用いられる。本発明の熱剥離層中で起きる熱分解反応としては、酸化、脱窒素、脱炭酸、脱ハロゲン等、結合開裂を伴う広範囲の熱反応様式が利用され、その熱分解温度は280℃以下、より好ましくは230℃以下であり、その反応が発熱的に進行する材料が好ましい。ここで熱分解温度の値はDSC（示差熱分析）法、熱重量分析法等、通常の測定方法による。これらの方法による、熱分解温度等の熱特性値は、一般に昇温速度によって多少変化する。本発明実施例では、10℃/分の速度で評価した時、熱分解量が全量の1/2となる温度を、その材料の熱分解温度の基準とした。

【0062】本発明の熱剥離層中に添加することの出来る熱分解性低分子化合物としては、ジアゾ化合物、アジド化合物等の発熱分解性、及びガス発生性の材料が好ましい。この場合の熱剥離層バインダーとしては、一般のポリマーを用いることが出来るが、上記の熱分解性ポリマーをバインダーとして組み合わせることは、より好ましい。その場合の熱分解性低分子化合物とバインダーポリマーの重量比は、一般に0.02:1~3:1、特に好ましくは0.05:1~2:1である。本発明の剥離現象時、高密度エネルギー照射部での剥離が光熱変換層12と熱剥離層13の界面、または熱剥離層13の凝集破壊面で行われる場合には、高密度エネルギー照射部の熱剥離層の全部、もしくは一部が受像要素に転写される。そのため、熱剥離層の着色が大きいと、受像要素上の画像の混色を起し、好ましくない。そのため、熱剥離層が転写しても、混色が目視上、問題とならない程度に、熱剥離層は可視光に対し透過性が高いことが好ましい。具体的には、熱剥離層は可視光に対し、光吸収率が50%以下、好ましくは10%以下である。

【0063】本発明の熱剥離層は、実質的に光熱変換層の全面を被覆する必要がある。そのため一定以上の量の熱剥離層材料を光熱変換層上に設ける必要がある。熱剥離層の平均厚さ（塗布量）は、0.03~0.3μmである。平均膜厚が0.03μm未満の場合、記録感度が著しく低下すると共に、光熱変換層の一部が転写し、混色が発生する。また、0.3μmを越えると高速での記録感度が著しく低下する。ここで、前述した顔料等の色材とバインダーから成る熱剥離層の場合、顔料比が大きくなると、層表面が凹凸となり、更には多孔質状の膜構造となる。その場合、光熱変換層上に塗布、乾燥された熱剥離層膜厚は、著しく光熱変換層の膜構造の影響を受ける。そのため本発明に好適な上記熱剥離層の厚みは、ミクロな膜厚変動を平均化した値を用いている。この熱剥離層を光熱変換層上に設けるには、光熱変換層と同様の、当業者に公知の方法、溶剤を用いて塗布することが

12

出来る。

【0064】本発明の画像形成層14の材料としては、上記の作用機構及び熱剥離層の性質に合わせて、適宜選択される。一般的には、画像を可視化するために色素、顔料などの色材、及びバインダーの混合物が好適に用いられる。色材としては、顔料または染料が使用される。顔料は一般に有機顔料と無機顔料に大別され、前者は塗膜の透明性、後者は一般に隠蔽性に優れる特性を有する。印刷色校正用を使用する場合には、印刷インキに使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックと一致もしくは近い色調の有機顔料が好適に使用される。この他金属粉、蛍光顔料等もその目的に応じて用いられる。好適に使用される顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系などのスレン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソインドリノン系等が挙げられる。顔料は代表的には有機溶媒、もしくは水系分散媒の中に有機結合剤と共に分散される。この顔料は対応する画像の色と画質を再現する程度までに粉碎される。一般的に平均粒径1μm以下、特に0.5μm以下が、高い解像力を得る上で好ましい。

【0065】次の例は、この技術分野で公知の多くの顔料及び染料の内の若干例であるが、本発明に使用できる顔料もしくは染料はこれらに限定されるものではない（C. I. はカラーインデックスを意味する）。

ビクトリアピュアブルー（C. I. 42593）、オーラミンO（C. I. 41000）、カチロンブリリアントフラビン（C. I. ベーシック13）、ローダミン6GCP（C. I. 45160）、ローダミンB（C. I. 45170）、サフラニンOK70:100（C. I. 50240）、エリオグラウシンX（C. I. 42080）、ファーストブラックHB（C. I. 26150）、No. 1201リオノールイエロー（C. I. 21090）、リオノールイエローGRO（C. I. 21090）、シムラーファーストイエロー8GF（C. I. 21105）、ベンジジンイエロー4T-564D（C. I. 21095）、シムラファーストレッド4015（C. I. 12355）、リオノールレッド7B4401（C. I. 15850）、ファーストゲンブルーTGR-L（C. I. 74160）、リオノールブルーSM（C. I. 26150）、三菱カーボンブラックMA-100、三菱カーボンブラック#40。

【0066】これらの顔料以外に、チバガイギー（株）等から製造、販売されているポリマーキャリア中に微粒子顔料を分散させた加工顔料、例えばミクロリスイエロー4GA、ミクロリスイエロー2R-A（C. I. 21108）、ミクロリスイエローMX-A（C. I. 21100）、ミクロリスブルー4G-A（C. I. 74160）、ミクロリスレッド3R-A、ミクロリスレッド2C-A、ミクロリスレッド2B-A、ミクロリスブラックC-A等も使用される。

(8)

13

【0067】画像形成層14は、その被膜性と脆さ、及び熱剥離層13との間の結合力を制御するために少なくとも一種の結合剤を含む。また結合剤は上記塗膜のレオロジカルな性質を制御すると共に、分散系の顔料を安定させるためにも使用される。代表的には顔料と結合剤または結合剤の一部が、所望の粒径が得られるまでミルの中で粉碎される。粉碎されたペーストを溶媒または溶媒混合物によって希釈して、所望の粘度の分散物を得る。画像照射部、及び非照射部に対応して画像形成層14を選択的に転写し、高画質の画像を得るために、本発明に用いる画像形成層塗膜のせん断破壊力及び伸びは共に小さいことが好ましい。そのために画像形成層に適した結合剤中の少なくとも一種は、剥離現象温度において脆性であることが好ましい。この観点から、少なくとも結合剤の一種は、ガラス転移温度 T_g を有するポリマーの場合には、 T_g が少なくとも室温以上であることが好ましい。

【0068】さらに結合剤ポリマーの分子量が小さすぎると、画像形成層14を加圧、加熱下、受像層にラミネートする際に、結合剤が軟化、もしくは融解を起こし易く、本来接着して欲しくない非照射部感光層との粘着性が増大し、解像力低下を招きやすい。そのため結合剤ポリマーとしては、平均分子量が5,000~100,000、特に10,000~30,000が好ましい。この層に適した結合剤は熱可塑性樹脂またはその混合物であり、混合物の場合、二種以上の樹脂が相溶状態にあっても、非相溶状態のいずれであってもよい。具体的に好ましいポリマーの例は、メチルセルロース、エチルセルロース、三酢酸セルロースのようなセルロース誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のようなアクリル系モノマーの単重合体又は共重合体等がある。更には、ポリビニルブチラール、ポリビニルフォルマール等のビニル系ポリマー、スチレン系ポリマー等も使用可能である。

【0069】好ましい実施態様において顔料と結合剤の混合比は、顔料と結合剤の組み合わせによって異なるが、一般的には顔料：結合剤比は1：5~10：1（重量比）であり、特に1：3~3：1が好ましい。またレーザー記録感度を向上させるために、画像形成層のバインダーとして熱剥離層バインダーとして記載した熱分解性ポリマーの使用、もしくは上記バインダー中への混合、添加等も好ましい。

【0070】このようにして形成された画像形成層14は、顔料および結合剤ともに脆く、一色のみの高画質を得る上では良好な性能を有するが、受像体上に既に形成されている画像の上に、別の色相の画像を記録、転写・接着し多色化させる場合、強い加圧もしくは加熱条件が必要となり、記録装置が複雑、高価になりやすい。そのような場合、画像形成層に加塑剤を添加して、被膜の接着性、凝集力の制御を行うことも出来る。

14

【0071】即ち、可塑剤は、異なった色相の画像形成層14同士の接着力を向上させ、受像要素への転写を促進するために添加される。使用される材料は、色材、結合剤との組み合わせにより適宜選択される。低分子可塑剤の例としては、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジ-n-オクチル（DnOP）、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）（DOP）、フタル酸ジノニル（DNP）、フタル酸ジラウリル（DLP）、フタル酸ブチラウリル（BLP）、フタル酸ブチルベンジル（BBP）等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）（DOA）、セバシン酸ジ（2-エチルヘキシル）（DOS）等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル（TCP）、リン酸トリ（2-エチルヘキシル）（TOF）等のリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステル等のポリオールエステル類、エポキシ脂肪酸エステルのようなエポキシ化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0072】上記の一般的な可塑剤の他に、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ジペンタエリトリットポリアクリレートのようなアクリル酸エステル類も、結合剤の種類によって好適に使用される。これらの可塑剤は単独で、また二種以上を混合して使用してもよい。またこれらの可塑剤に、ポリ塩化パラフィンのような二次可塑剤（補助可塑剤）を配合して使用してもよい。添加される可塑剤の量は、顔料および結合剤との組み合わせによって異なるが、一般的には（顔料と結合剤の総量）：可塑剤の重量比が100：1~1：2、好ましくは100：2~1：1である。

【0073】上に記載した成分に加えて、画像形成層14は界面活性剤、増粘剤、分散安定剤、接着促進剤、その他の添加剤を含むこともできる。画像形成層の乾燥膜厚は、目的とする用途によるが、一般的に5 μ mを越えることはない。好ましくは0.1 μ m~2 μ mであり、更に好ましくは0.1~1 μ mである。

【0074】図1には示されていないが、本発明の画像形成層の表面には、取り扱い時の傷防止、保存時の膜面同士の接着などをふせぐために、必要に応じてカバーフィルムが設けられていてもよい。これらの目的のためのカバーフィルムの材料は一般的には例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの高分子化合物を挙げることができる。カバーフィルムの厚さは一般的には5~400 μ m、特に10~100 μ mであることが好ましい。これらのカバーフィルムの画像形成層と接触する面には、カバーフィルムの接着性を制御するために、各種表面処理がなされてもよい。

【0075】本発明の光熱変換層、熱剥離層、画像形成

(9)

15

層等の膜厚測定は、通常の触針式による方法以外に、走査型電子顕微鏡、トンネル顕微鏡、レーザ顕微鏡等の顕微鏡観察による方法、及びESCA、FT-IR等の物理的表面解析方法、更には、各層を溶剤で溶解した後の化学分析法等の方法によっても良い。前述したように、光熱変換層としてカーボンブラック等の微粒子を分散した層を用いる場合には、その表面が分散粒子の形状の影響を受けて凹凸になる場合がある。そのような層の上に熱剥離層、更には画像形成層を設けると、下地の凹凸の影響を受けて上層の膜厚は必ずしも均一とはならない。後述するように、本発明の実施例で、熱転写シート上の光熱変換層、画像形成層の各平均膜厚を、走査型電子顕微鏡による断面観察で測定した。また、熱転写シート作成に用いる塗布液と同一組成の塗布液を、平滑表面を有するポリエステルフィルムに、熱転写シート作成時と同じ条件で塗布、乾燥し、膜厚を触針式膜厚計で測定した。両者の値はほぼ等しかった。この結果から、本発明においては、平滑ポリエステルフィルム上の測定膜厚を、熱転写シートの対応する各層の平均膜厚（塗布量）とした。

【0076】図2は本発明で使用する受像要素2の一例の断面を模式的に示す断面図である。図2において、受像要素21は、受像支持体21の上に受像層22が設けられて構成されている。尚、図示はしていないが、受像支持体が受像要素を兼ねた構成の受像要素も、必要に応じて可能である。受像支持体21はフィルム状もしくは板状のものであれば特に限定されず、どのような物質から作ったものであってもよい。受像支持体21の材料としては、一般的には例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの高分子化合物を挙げることができ、特に、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、水、熱に対する寸法安定性の点で好ましい。また受像支持体21の厚さは、フィルム状の場合一般的には10~400 μ m、特に25~200 μ mであることが好ましい。また、用途によっては、受像支持体21としてガラス、金属板等も使用することは可能である。図2には図示されていないが、受像支持体21の表面には、受像層22との密着性をあげるために下塗層の積層もしくは物理的な表面処理がなされていてもよい。下塗層としては被膜性のあるポリマー材料から、支持体及び受像層両者との密着性等を考慮して適宜選択される。その厚みには特に制限は無いが、通常は0.01 μ mから2 μ mが好ましい。密着性をあげる手段として、支持体表面のグロー放電処理、コロナ放電処理などの物理的処理も、特に好ましい。受像層22としては、画像形成層を受容する上で、ビカー（Vicat）法による軟化温度が約80℃より低いポリマー層が好ましい。その例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル-エチレン共重

16

合体等が挙げられる。また、これら以外のポリマーに加塑剤を加えた材料も同様に用いられる。また本発明の受像層23は、必要に応じて印刷本紙に転写するための、適度のリリース性を得るために、特開昭59-97140号公報に記載されている光重合性材料からなることが好ましい。

【0077】本発明に好適な光重合性受像層は

- a) 付加重合によって光重合体を形成しうる多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種、
- b) 有機重合体結合剤、
- c) 光重合開始剤、及び必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤、を含有する。

【0078】本発明に使用出来る適当なビニルまたはビニリデン化合物は、例えばポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸又はメタクリル酸のエステル、例えばエチレングリコールジアクリレート、グリセリントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-プロパンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリトリットジメタクリレート、ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、ペンタエリトリットジアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ジペンタエリトリットポリアクリレート、1, 3-プロパンジオール-ジアクリレート、1, 5-ペンタンジオール-ジメタクリレート、200~400の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスメタクリレート及び類似の化合物、不飽和アミド、特にそのアルキレン鎖が炭素原子によって開かれていてもよい α , ω -ジアミンを有するアクリル酸及びメタクリル酸の不飽和アミド及びエチレンビス-メタクリルアミドである。

【0079】更に、例えば多価アルコールと多価の有機酸のエステルと、アクリル酸またはメタクリル酸との縮合によるポリエステルアクリレートも使用しうるが、これらに限定されるものではない。有機重合体結合剤（バインダー）（b）は、熱可塑性樹脂またはその混合物であり、その例としてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のようなアクリル系モノマーの単独重合体又は共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニールアルコール等のようなビニル系ポリマー及びそれらの共重合体、ポリエステル、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエン-スチレン共重合体のようなゴム系ポリマーなどが挙げられる。これらの中で、各種アクリル系モノマーの共重合体は、広い範囲で軟化点等の熱的性質

(10)

17

を制御することが容易であり、また光重合性モノマーとの相溶性が良好であり好ましい。これらのポリマーは、10,000~2,000,000の平均分子量を有する。ここで、光重合性モノマーと有機重合体結合剤の混合比は、使用されるモノマー化合物と結合剤の組み合わせによって異なるが、一般的にはモノマー：結合剤比が0.1:1.0~2.0:1.0（重量比）が好ましい。

【0080】光重合開始剤としては、近紫外部に吸収、活性を有し、可視部に吸収が無い、もしくは小さな化合物である必要がある。このような例としてベンゾフェノン、ミヒラーケトン〔4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン〕、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェノントラキノン、及びその他の芳香族ケトンのような芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェチルエーテルのようなベンゾインエーテル類、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン及びその他のベンゾイン類、並びに2-（オクロロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（オクロロフェニル）-4,5-（m-メトキシフェニル）イミダゾール二量体等が挙げられる。

【0081】ここで、光重合性モノマーと、有機重合体結合剤の混合比は使用されるモノマー化合物と結合剤の組み合わせによって適正比は異なるが、一般的にはモノマー：結合剤比が0.1:1.0~2.0:1.0（重量比）が好ましい。光開始剤の添加量はモノマー化合物に対して0.01~20重量%が好ましい。

【0082】受像層22の膜厚は、画像形成後の4色の色像を受容するために変形される必要があるが、そのための十分な厚さが最低あれば良い。光重合性物質の適正な塗布膜厚は、色像の膜厚によって異なるが、1~50μmが好適である。図2には記載されていないが、本発明の受像層22は必要に応じて、二層構成であっても良い。特に、印刷本紙等の永久支持体に画像を転写する際、二層のうち上層を画像と共に転写し、下層（支持体側）を受像支持体に残留させる方法が特開昭61-189535号、特開平2-244146、同2-244147号、同2-244148号公報に詳細に記載されている。これらの公報に記載されている方法は、印刷物との近似性、その他の点から好ましく、本発明の受像要素として好適に使用される。

【0083】レーザー記録により、サーブプリント法でカラブルーフを作成するためのプロセスの一例を以下、順を追って説明する。

1) 記録ドラム上に、受像層を外側にして受像要素を、真空引き等により密着、固定する。

2) 熱転写シートの画像形成層14を、受像要素の受像

18

層22と接しながら、加圧（必要に応じ加熱）ローラにより、受像要素と熱転写シートを積層する（図3）。

3) 高密度エネルギー光（レーザー光）HELを、熱転写シート支持体11側から、光熱変換層12上に適当なビーム径で集光する。記録ドラムを一定速度で回転し、また記録ヘッドをドラムに対し、平行方向に一定速度で移動させ、回転走査方向と直交する方向に同期を取りつつ、色分解された画像信号で変調したレーザービームを走査、記録する（図4）。

4) レーザー記録された熱転写シートを、受像要素から引き離し、剥離現像を行う（図5）。現像後の熱転写シートは、記録ドラムから除去される。

5) 次いで、第二の色相の熱転写シートが、上記第一の色相の画像が形成された受像要素にラミネートされる。

6) 第一の画像の位置にあわせて、レーザービーム及びドラムの位置合わせを行い、上記3)、4)の工程が繰り返され、第一の画像の上に、第二の色相の画像が形成される。

7) 順次、第3、及び必要に応じて第4の色相の分解画像が、同一の受像要素上にレーザー記録される。

8) 4色の分解画像が転写された受像要素を記録ドラムから離す。次いで、画像が転写している受像層を、白色紙上に重ね、加熱加圧下で熱ラミネーターを通過させ、白色紙と接着させる。

9) 受像層が光重合性の場合には、受像要素の透明な支持体を通して全面に紫外線露光を与え、受像層を光硬化させる。

10) 受像支持体を剥離することによって、白色紙上に光硬化受像層と共に、転写された4色画像が得られる。

【0084】上に述べたプロセスは、記録前に熱転写シートを受像要素にラミネートしているが、必要に応じて記録後、熱転写シートを受像要素にラミネートしても良い。

【0085】前述したように本発明の記録原理は、光熱変換層12で吸収・変換された熱エネルギーを熱剥離層に伝熱し、熱剥離層13の熱変化（熱分解等）により、結合力または凝集力を低下させることによる。一般に熱溶融型転写材料の場合、前述した如く、記録時の熱により画像形成層及び／または受像層が軟化、溶融し、受像体との結合力が増し、剥離により転写される。そのため熱溶融型転写材料の場合、記録時、画像形成層と受像体が接触している必要があるのに対し、本発明では、記録後も接着力が低下した状態が維持されるため、記録後に受像体をラミネート、剥離しても、大きな感度の低下がなく現像される。

【0086】本発明の熱転写シートと受像要素のラミネートは、一般に加圧ローラによって行われるが、ローラを加圧と同時に加熱しながら、ラミネートすることも好ましい。加熱条件は、各材料の熱機械的性質（熱膨張率等）により制約を受ける。またローラの加熱温度が高

(11)

19

く、且つレーザー光焦点位置に近い位置にあると、ローラによる空気加熱、対流が生じ、細く絞ったレーザースポットの形状等に悪影響を与える。これらの制約から、加熱ローラの温度は130℃以下、特に好ましくは100℃以下である。

【0087】レーザー記録の段階は、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー等のガスレーザー、YAGレーザーなどの固体レーザー、半導体レーザーなどの他に、色素レーザー、エキシマーレーザーなどから直接出射された光、もしくはこれらの出射光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光等で行なわれる。熱転写シートの感光波長、感度、必要とされる記録速度に応じて、これらのレーザーから適宜選択されるが、これらの中で半導体レーザーが価格、出力パワー、大きさ、変調のしやすさ等の点から、最も好ましい。画像信号によるレーザー光の変調は、例えばアルゴンイオンレーザーの場合には外部変調器にビームを通し、また半導体レーザーの場合には、レーザーに注入する電流を信号により制御（直接変調）する等、公知の方法により*

(a) 光熱変換層の作成

20

(i) 塗布液用母液の調製

カーボン ブラック（三菱化成株式会社製、三菱カーボンブラック、MA-100、C.I. Pigment Black 7）	20重量部
分散助剤（ジョンソンポリマー株式会社製、ジョンクリル %水溶液）	6重量部
イオン交換水	80重量部
イソプロピルアルコール	20重量部
ガラスビーズ	100重量部

上記の成分を、ペイントシェーカー（東洋精機株式会社製）を使用して2時間分散処理して母液を調製した。 ※【0090】

(ii) 塗布液の調製

上記の母液	100重量部
ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製、ポパール タイプ205）	3重量部
イソプロピルアルコール	100重量部
イオン交換水	450重量部

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、光熱変換層用塗布液を調製した。

【0091】 (iii) 支持体の準備

光熱変換層の塗布厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートの上に、下塗り層として、スチレン-ブタジエン共重合体（厚さ0.5μm）、ゼラチン（厚さ0.1μm）をこの順に設けたフィルムを、熱転写シート用支持体として準備した。この支持体の上に、上記光熱変換★

(b) 熱剥離層の積層

(i) 塗布液の調製

ニトロセルロース（ダイセル株式会社製、タイプ RS1/2）	1重量部
メチルエチルケトン	100重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20重量部

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、熱剥離層 50 塗布液を調製した。

20

*行なわれる。光熱変換層上で集光されるレーザースポットの大きさ、及び走査速度は、画像に必要とされる解像力、材料の記録感度等に応じて設定される。印刷用途の場合、一般に高い解像力が必要であり、ビームスポットは小さい方が画質的に好ましいが、一方で焦点深度が小さくなり、機械的な制御が困難になる。また、走査速度が小さすぎると、熱転写シート支持体等への熱伝導による熱損失が大きくなり、エネルギー効率が低下すると共に、記録時間が長くなり好ましくない。以上から、本発明の記録条件は、光熱変換層上でのビーム径が5~50μm、特に好ましくは6~30μm、走査速度は1m/秒以上、好ましくは3m/秒以上である。以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0088】

【実施例】

実施例1

(1) 熱転写シートの作成

【0089】

★層用塗布液を、回転塗布機（ホエラー）を使用して1分間塗布し、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、光熱変換層（触針式膜厚計による膜厚：0.3μm、波長488nmでの光吸収率90%）を作成した。同じ試料を、走査型電子顕微鏡により断面観察したところ、平均膜厚は0.3μmであった。

【0092】

(12)

21

【0093】(ii) 熱剥離層の塗布と膜厚測定
上記熱転写シート用支持体に設けた光熱変換層の表面に、上記熱剥離層用塗布液を、回転塗布機（ホエラー）を使用して1分間塗布し、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥した。また、上記熱剥離層塗布液を用 *

(c) 画像形成層（マゼンタ）の積層

(i) 塗布液用母液の調製

ポリビニルブチラール（電気化学工業株式会社製、デンカブチラール#2000-L）の20重量%溶液（溶媒：n-プロピルアルコール）

63重量部

色材（マゼンタ顔料、東洋インキ株式会社製、リオノールレッド6B4290

G, C. I. Pigment Red 57:1)

12重量部

分散助剤（ICI株式会社製、ソルスパスS-20, 000）

0.8重量部

n-プロピルアルコール

60重量部

ガラスビーズ

100重量部

上記の成分を、ペイントシェーカー（東洋精機株式会社製）を使用して2時間分散処理して母液を調製した。 ※ 【0095】

(ii) 塗布液の調製

上記の母液

10重量部

n-プロピルアルコール

60重量部

界面活性剤（大日本インキ株式会社製、メガファックF-176PF）

0.05重量部

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、マゼンタ用画像形成層塗布液を調製した。

【0096】(iii) マゼンタ用画像形成層塗布液の塗布、膜厚の測定

上記熱転写シート用支持体に設けた熱剥離層の表面に、上記画像形成層用塗布液を、回転塗布機（ホエラー）を使用して1分間塗布し、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、マクベス濃度計での光学濃度は0.7の画像形成層を積層し、熱転写シートを作成した。上★

★記画像形成層用塗布液を同条件でポリエステルフィルム（100μm厚）に塗布、乾燥し、膜厚を測定したところ0.3μmであった。走査型電子顕微鏡により、熱転写シートのマゼンタ画像形成層の膜厚を、断面観察法により測定したところ、平均はほぼ0.3μmであった。

【0097】(2) 受像要素の作成

(a) 受像層用塗布液の調製

次に受像層用塗布液として下記を調製した。

【0098】

(i) 受像第一層塗布液

ポリ塩化ビニル

9重量部

(日本ゼオン（株）製、商品名 ゼオン25)

界面活性剤

0.1重量部

(大日本インキ（株）製、商品名メガファックF-177P)

メチルエチルケトン

130重量部

トルエン

35重量部

シクロヘキサノン

20重量部

ディメチルフォルムアミド

20重量部

【0099】

(ii) 受像第二層塗布液

メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸共重合体

(三菱レーヨン（株）製、商品名ダイヤナールBR-77)

17重量部

アルキルアクリレート／アルキルメタクリレート共重合体

17重量部

(三菱レーヨン（株）製、商品名ダイヤナールBR-64)

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

22重量部

(新中村化学（株）製、商品名A-TMMT)

界面活性剤

0.4重量部

(大日本インキ（株）製、商品名メガファックF-177P)

(13)

23

メチルエチルケトン
 ハイドロキノンモノメチルエーテル
 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (光重合開始剤)

【0100】(b) 受像層の塗布

厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを支持体として、回転塗布機(ホエラー)を使用して上記受像第一層塗布液を塗布し、100℃のオープン中で2分間乾燥した。得られた第一層の膜厚は1 μ mであった。この第一層の上に、第二層用塗布液を用いて同様の方法により塗布し、乾燥膜厚26 μ mの受像第二層を積層し、受像要素を得た。

【0101】(3) 積層体の作成

上記のようにして作成した熱転写シートと受像要素を、表面温度70℃、圧力4.5kg/cm²のヒートローラに速度200cm/分の速度で通し、図3に示すように、受像層と画像形成層とが実質的に均一に接触するように積層体を作成した。ここで圧力は、富士写真フィルム株式会社製の圧力測定用感圧発色材料(プレスケール)を用い、室温のローラを通して測定した。

【0102】(4) 上記のようにして得られた積層体を、熱転写シート支持体がレーザ光入射面、受像要素支持体が回転ドラム面と接するように、真空吸着用のサクシオン穴の開いた回転ドラムに巻き付け、真空引き、固定した。波長488nmのアルゴンレーザ光を、光熱変換層上で10 μ mのスポット状に集光し、回転ドラムの回転方向(主走査方向)に対し直角方向に移動(副走査)しつつ、下記の条件でレーザ記録を行なった。

レーザパワー 32mW

主走査速度 4m/秒

副走査ピッチ(1回転当たりの副走査量) 20 μ m

【0103】(5) 記録後、上記積層体をドラムから取り外し、受像要素と熱転写シートを手により、引き離れたところ、レーザ照射部のみの画像形成層が受像層に転写していることが、明瞭に観察された。更に、光学顕微鏡により転写画像を観察したところ、光熱変換層中のカーボンブラックの転写も観察されず、記録線幅5 μ mを示していた。

【0104】(6) 熱分解温度の測定

上記ニトロセルロース、ポリビニルアルコールの熱特性を熱重量分析法により測定した(昇温速度 10℃/分)。ニトロセルロースは約165℃で発熱分解を開始し、193℃で約半減し、207℃でほぼ全量熱分解した。ポリビニルアルコールは約210℃から分解開始し、270℃で約半減した。尚ポリビニルブチラールは、65℃前後に軟化温度は有するものの、300℃前後まで、大きな分解は認められなかった。

【0105】(7) 光熱変換層の膜構造

上記光熱変換層の表面及び断面を走査型電子顕微鏡によ*

ニトロセルロース(ダイセル株式会社製、タイプ RS1/2)

24

100重量部

0.05重量部

1.5重量部

*り観察したところ、顔料粒子の影響を受けた明瞭な表面凹凸と共に、多孔質状の構造が観察された。また、熱剥離層塗布後においても、その表面は顔料粒子の影響を受けた凹凸を有することが観察された。

【0106】実施例2

実施例1で用いたレーザ記録用ドラム上に、焦点位置調整用スペーサとして、100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り付け、更にその上に実施例1で用いた熱転写シートを、支持体がレーザ入射面となるように重ねた。次いで、実施例1と同様の条件でレーザ記録を行った後、熱転写シートをスペーサ用ポリエチレンテレフタレートフィルムから取り外した。取り外した後のスペーサフィルムには、画像形成層の転写は観察されなかった。次に、記録済みの熱転写シートを、実施例1と同じ受像要素に重ね、実施例1と同じ条件でヒートローラを通し積層した後、熱転写シートを受像要素から剥離した。レーザ照射部のみの画像形成層が受像層に転写していることが、明瞭に観察され、更に、光学顕微鏡により転写画像を観察したところ、光熱変換層中のカーボンブラックの転写も観察されず、記録線幅6 μ mを示していた。レーザ照射以後、剥離まで5分程度の時間経過があったにも拘わらず、良好な記録感度を示していることから、画像形成層の融解による受像要素との接着力増加が画像形成の支配要因ではなく、レーザ照射による結合力の低下が支配的な要因と判断された。

【0107】実施例3

実施例1の熱転写シートを用い、実施例2と同様の方法により、レーザ記録を行った。冷却後、粘着テープ(日東電気工業株式会社製、ニットーポリエステルテープ No. 31B)を、記録面に室温にて指で圧着ながらラミネートした。すぐに剥離したところ、粘着テープ上に画像が形成されており、その記録線幅は7 μ mであった。

【0108】比較例1

熱剥離層を塗布しない点を除き、実施例1と同様の方法により比較試料を作成した。熱剥離層の無いこの熱転写シートを、実施例1と同様の方法により受像要素に積層し、レーザ記録した所、剥離現象後の受像要素には、転写画像が観察されなかった。

【0109】実施例4~8、比較例2~3

(1) 熱転写シートの作成

(a) 光熱変換層の作成

実施例1と同条件で7枚の光熱変換層を作成した。

【0110】(b) 熱剥離層の作成

ニトロセルロースの濃度を8水準変えた下記の組成の塗布液を作成した。

(14)

25

メチルエチルケトン
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、熱剥離層塗布液を調製した。この塗布液を用い、上記光熱変換層上に、回転塗布機(120rpm)で1分間塗布し、100℃2分間乾燥し、平均膜厚が0.02μmから2μmまでの熱剥離層を設けた。

【0111】(c) 画像形成層の積層

実施例1と同様の方法、条件により、上記各熱剥離層上に、マゼンタの画像形成層を形成した。

26

0.2~2重量部
50重量部
10重量部

*【0112】(2) レーザ記録特性の評価

上記熱転写シートを実施例1と同じ受像要素に重ね、ヒートローラを通して積層した後、レーザ記録、剥離現象を行った。光学顕微鏡により、受像要素上に転写された画線の線幅、及び光熱変換層中のカーボンブラックの転写(混色)の有無を評価した。結果を表1に示す。

【0113】

【表1】

表1: 記録材料の構成と性能

	熱剥離層		評価結果	
	塗布液濃度 (重量%)	平均膜厚 (μm)	記録線幅 (μm)	混色
比較例2	0.33	0.02	2	不良
実施例4	0.4	0.03	4	良
実施例5	0.6	0.05	6	良
実施例6	0.8	0.08	5.5	良
実施例7	1.7	0.2	7	良
実施例8	2.3	0.3	3.5	良
比較例3	3.2	0.5	0 (記録不可)	—

【0114】熱剥離層の厚味が0.02μmでは感度が低く(細い記録線幅)、またカーボンブラック転写による混色が観察された。熱剥離層の膜厚を0.03μ以上にすると、混色が減少すると共に、感度も向上するが、0.3μmを越えると感度が急減することがわかった。

【0115】実施例9

※

(b) 画像形成層(黒色マスク用)の作成

(i) 塗布液用母液の調製

ポリビニルブチラール(電気化学工業株式会社製、デンカブチラール#200 0-L)の20重量%溶液(溶媒:n-プロパノール) 63重量部
色剤(カーボンブラック顔料、三菱化成株式会社製、タイプMA-100) 24重量部
分散助剤(ICI株式会社製、ソルスパースS-20、000) 0.6重量部
n-プロピルアルコール 40重量部
ガラスビーズ 100重量部

上記の成分を、ペイントシェーカー(東洋精機株式会社製)を使用して2時間分散処理して母液を調製した。★

(ii) 塗布液の調製

上記の母液

10重量部

※(1) 熱転写シートの作成

(a) 光熱変換層及び熱剥離層の作成

実施例1と同条件で光熱変換層、及びその上に熱剥離層を積層した。

【0116】

★【0117】

(15)

27

n-プロピルアルコール

界面活性剤(大日本インキ株式会社製、メガファックF-176PF)

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、黒色マスク用画像形成層塗布液を調製した。

【0118】

(iii) 黒色マスク用画像形成層塗布液の塗布

上記熱転写シート用支持体に設けた熱剥離層の表面に、上記画像形成層用塗布液を、回転塗布機(ホエラー)を使用して1分間塗布し、塗布物を100℃のオープン中*

メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸共重合体

(三菱レーヨン(株)製、商品名ダイヤナールBR-77) 17重量部

アルキルアクリレート/アルキルメタクリレート共重合体 17重量部

(三菱レーヨン(株)製、商品名ダイヤナールBR-64)

ペンタエリスリトールテトラアクリレート 22重量部

(新中村化学(株)製、商品名A-TMMT)

界面活性剤 0.4重量部

(大日本インキ(株)製、商品名メガファックF-177P)

メチルエチルケトン 100重量部

ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.05重量部

2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(光重合開始剤)

1.5重量部

【0120】(b) 受像層の塗布

厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートの上に、密着性向上用下塗りとして、スチレン-ブタジエン共重合体(厚さ0.5μm)、ゼラチン(厚さ0.1μm)をこの順に設けたフィルムを支持体として、回転塗布機(ホエラー)を使用して上記受像層塗布液を塗布し、100℃のオープン中で2分間乾燥し、受像層膜厚26μmの受像要素を得た。

【0121】(3) 積層体の作成

上記熱転写シートと受像要素を、実施例1の方法により加熱ローラに通しラミネート、積層体を作成した。

【0122】

(4) レーザ記録特性、及びマスク画像特性の評価

上記積層体を、実施例1と同様の方法によりレーザ記録、剥離現象を行った。次いで、グラフィックアーツ用※

(b) 熱剥離層の作成

(i) 塗布液の調製

塩素化ポリエチレン(山陽国策パルプ株式会社製、スーパークロン 907

HA) 1重量部

トルエン 100重量部

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、熱剥離層用塗布液を調製した。

【0125】(ii) 熱剥離層の積層

実施例1と同様の方法により、上記熱剥離層の塗布液を調製、上記光熱変換層の上に塗布、平均膜厚0.1μmの熱剥離層を積層した。

【0126】(c) 画像形成層の作成

実施例1と同様の方法により、画像形成層用塗布液を調

28

30重量部

0.05重量部

*で2分間乾燥して、膜厚0.6μm(マクベス濃度計での紫外濃度は3.1)の画像形成層を積層し、熱転写シートを作成した。

【0119】(2) 受像要素の作成

(a) 受像層用塗布液の調製

次に受像層用塗布液として下記を調製した。

※紫外線照射プリンター(大日本スクリーン製造株式会社製、タイプPA-607)により、真空引きしながら現像後の受像要素に紫外線照射を行った。光学顕微鏡により、受像要素上に転写された画線の線幅を測定したところ、3μmであった。また、画線部、非画線部共に、耐傷性も優れ、更に、画像部の紫外光学濃度は3以上あり、また波長350~450nmでの非画像部の光学濃度は0.05と、光学的コントラストも大きく、印刷版焼き付け用等のマスク画像として優れた性能を示した。

【0123】実施例10

(1) 熱転写シートの作成

(a) 光熱変換層の作成

実施例1と同様の支持体と塗布液を用い、実施例1と同様の方法により、光熱変換層を作成した。

【0124】

製、上記熱剥離層の上に塗布、積層し、熱転写シートを作成した。

【0127】(2) レーザ記録特性の評価

実施例1で用いた受像要素を、上記受像要素と重ね、実施例1と同様の方法により、加熱ローラを通し、次いでレーザ記録、剥離現象を行った。受像要素上に転写された画像は、レーザ光吸収材による混色もなく、また記録線幅は3μmを示していた。

(16)

29

【0128】比較例4

(1) 熱転写シートの作成

(a) 光熱変換層及び熱剥離層の作成

(b) 画像形成層（黒色マスク用）の作成

(i) 塗布液用母液の調製

ポリビニルブチラル（電気化学工業株式会社製、デンカブチラル#200
0-L） 24重量部

色剤（カーボンブラック顔料、三菱化成株式会社製、タイプMA-100） 12重量部

分散助剤（ICI株式会社製、ソルスパスS-20、000） 0.8重量部

n-プロピルアルコール 100重量部

ガラスビーズ 100重量部

上記の成分を、ペイントシェーカー（東洋精機株式会社 ※【0130】
製）を使用して2時間分散処理して母液を調製した。 ※

(ii) 塗布液の調製

上記の母液 10重量部

n-プロピルアルコール 40重量部

界面活性剤（大日本インキ株式会社製、メガファックF-176PF） 0.05重量部

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、黒色用画
像形成層塗布液を調製した。

【0131】 (iii) 黒色画像形成層塗布液の塗布
上記熱転写シート用支持体に設けた熱剥離層の表面に、
上記画像形成層用塗布液を、回転塗布機（ホエラー）を
使用して1分間塗布し、塗布物を100℃のオーブン中
で2分間乾燥して、膜厚2.1μmの画像形成層を積層
し、熱転写シートを作成した。

【0132】 (2) レーザ記録特性の評価
実施例1で用いた受像要素を、上記受像要素と重ね、実★

(b) 熱剥離層の作成

30

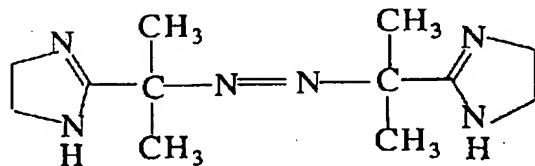
(i) 塗布液の調製

ニトロセルロース（ダイセル株式会社製、タイプRS1/2） 0.6重量部

ジアゾニウム化合物（構造式A）（DSCによる熱分解開始温度：120℃） 0.4重量部

【0135】

【化1】



構造式 A

【0136】

メチルエチルケトン

100重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

20重量部

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、熱剥離層 50 用塗布液を調製した。

30

* 実施例1と同条件で光熱変換層、及びその上に熱剥離層
を積層した。

* 【0129】

20 ★ 実施例1と同様の方法により、加熱ローラを通し、次いで
レーザ記録（走査速度は1m/秒）、剥離現像を行っ
た。得られた画像は、解像力が極めて悪く、また感度も
低いものであった。

【0133】実施例11

(1) 熱転写シートの作成

(a) 光熱変換層の作成

実施例1と同様の支持体と塗布液を用い、実施例1と同
様の方法により、光熱変換層を作成した。

【0134】

(17)

31

【0137】(ii) 熱剥離層の積層

実施例1と同様の方法により、上記熱剥離層の塗布液を調製、上記光熱変換層の上に塗布、積層した。実施例1と同様に膜厚を評価したところ、0.1 μm であった。

【0138】(c) 画像形成層の作成

実施例1と同様の方法により、画像形成層用塗布液を調製、上記熱剥離層の上に塗布、積層し、熱転写シートを作成した。

【0139】(2) レーザ記録特性の評価

実施例3と同様の方法によりレーザ記録を行い、次いで*10

(b) 各色画像形成層塗布液用母液の調製

(i) シアン

ポリビニルブチラール（電気化学工業株式会社製、デンカブチラール#2000-L）の20重量%溶液（溶媒：n-プロパノール）	63重量部
色剤（シアン顔料、東洋インキ株式会社製、No700-ブルー10FG CY-Blue, C. I. Pigment Blue 15:4）	12重量部
分散助剤（ICI株式会社製、ソルスパスS-20, 000）	0.8重量部
分散助剤（ICI株式会社製、ソルスパスS-12, 000）	0.2重量部
n-プロピルアルコール	60重量部
ガラスビーズ	100重量部

【0142】

(ii) イエロー

ポリビニルブチラール（電気化学工業株式会社製、デンカブチラール#2000-L）の20重量%溶液（溶媒：n-プロパノール）	63重量部
色剤（シアン顔料、東洋インキ株式会社製、No. 1401-G リオノールイエロー, C. I. Pigment Yellow 14）	12重量部
分散助剤（ICI株式会社製、ソルスパスS-20, 000）	0.8重量部
n-プロピルアルコール	60重量部
ガラスビーズ	100重量部

【0143】

30

(iii) ブラック

ポリビニルブチラール（電気化学工業株式会社製、デンカブチラール#2000-L）の20重量%溶液（溶媒：n-プロパノール）	63重量部
色剤（カーボンブラック顔料、三菱化成株式会社製、タイプMA-100 C. I. Pigment Black 7）	12重量部
分散助剤（ICI株式会社製、ソルスパスS-20, 000）	0.8重量部
n-プロピルアルコール	60重量部
ガラスビーズ	100重量部

上記の成分を、ペイントシェーカー（東洋精機株式会社製）を使用して2時間分散処理して各色母液を調製した。

【0144】(c) 塗布液の調製

上記のイエロー母液	20重量部
n-プロピルアルコール	60重量部
界面活性剤（大日本インキ株式会社製、メガファックF-176PF）	0.05重量部

上記の成分をスターラーで攪拌下に混合して、イエロー用画像形成層塗布液を調製した。

【0145】(d) 各色画像形成層塗布液の塗布・熱転写シートの作成

32

*粘着テープの積層、剥離現象を行った。受像要素上に転写された画像は、レーザ光吸収材による混色もなく良好であり、記録線幅は9 μm を示し、熱剥離層中へのジアゾニウム化合物添加が無い場合（実施例3）に比べ、約30%の感度上昇が認められた。

【0140】実施例12

(a) 光熱変換層、及び熱剥離層の作成

実施例1と同様の方法により、支持体上に光熱変換層、熱剥離層をこの順に設けた。

【0141】

※シアン、ブラックについては実施例1と同様の方法により塗布液を調製した。イエローについては、下記の組成の塗布液を調製した。

※

上記熱転写シート用支持体に設けた熱剥離層の表面に、上記シアン、イエロー、及びブラック画像形成層用塗布液を、実施例1と同様の方法により塗布、乾燥し、それぞれの色に対応する熱転写シートを作成した。シアン、

50

(18)

33

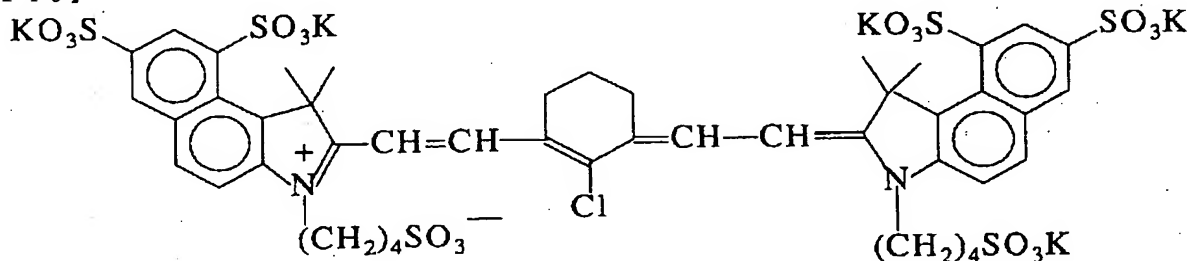
イエロー、及びブラック画像形成層の各々の膜厚は、
0.3 μm 、0.6 μm 、0.3 μm であり、またそれぞ
れに対応する光学濃度は各々0.6、0.7、0.8（マ
クベス濃度計）であった。

【0146】(e) 多色画像の記録

実施例1で用いた受像要素の上に、上記ブラック熱転写
シートを重ね、実施例1と同様の方法により、積層体を
作成した。次いで、実施例1と同様な方法でレーザ記録
を実施した。この時のレーザ光は、カラー原稿を色分解
した後の、黒色画像信号で変調して照射された。記録、
剥離現象された受像要素の黒色画像の上に、上記シアン
熱転写シートを重ね、上記と同様の方法により積層、シ
アン画像記録、現像を繰り返した。次に、実施例1で用
いたマゼンタ熱転写層、上記イエロー熱転写層について
も、この順に上記積層、記録、現像を繰り返したとこ

※ 赤外線吸収性シアニン色素（構造式 B）

【0149】



構造式B

【0150】

ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製、ポパール、タイプ205）の5	
重量%水溶液	6重量部
イソプロピルアルコール	5重量部
イオン交換水	20重量部

実施例1で用いた熱転写シート用支持体を用い、実施例
1と同様の方法により上記光熱変換層用塗布液を塗布、
乾燥し、膜厚0.3 μm の光熱変換層を得た。分光光度
計により830 nmにおける吸光度を測定したところ、
1.4の値を示した。

【0151】(b) 熱剥離層、画像形成層の積層

実施例1と同様の方法により熱剥離層、画像形成層各々
の塗布液を調液し、上記光熱変換層の上に塗布、乾燥
し、マゼンタの熱転写シートを作成した。

【0152】(2) 半導体レーザ記録特性の評価

上記熱転写シートの画像形成層側から、下記の条件で半
導体レーザ光を照射し、記録テストを行った。

半導体レーザ波長 ; 830 nm

34

※ ろ、受像要素上に、良好なカラー画像が得られた。

【0147】(f) 印刷本紙への転写

上記受像要素に形成されたカラー画像をアート紙に重
ね、グラフィックアーツ用プリンター（大日本スクリー
ン製造株式会社製、タイプP-607）を用いて、真空
引きしながら受像要素側から紫外線照射を3分間行っ
た。次いで、アート紙と受像要素を引き離したところ、
受像第一層と受像第二層の間で剥離が行われ、受像第二
層と共に、カラー画像がアート紙に転写した。受像第二
層は光硬化しているため、良好な耐傷性による保護層と
しての機能も備えていた。

【0148】実施例13

(1) 熱転写シートの作成

(a) 光熱変換層の作成

下記の光熱変換層用塗布液を調製した。

0.3重量部

光熱変換層上でのビーム径 ; 10 μm	
膜面上のレーザパワー ; 21 mW	
レーザ照射時間 ; 5 μs	

【0153】(3) 受像要素の積層、剥離現象

実施例1で用いた受像要素を、上記記録済みの熱転写シ
ートに重ね、実施例1と同条件でヒートローラに通し積
層し、次いで剥離現象を行った。剥離後の受像要素側
に、レーザ照射部のマゼンタ画像が転写されていた。顕
微鏡で観察したところ、赤外吸収色素による混色が無
く、コントラストの大きな直径8 μm の円形画像を示し
ていた。

【0154】

50 【発明の効果】本発明の熱転写シート及び画像形成方法

(19)

35

は、任意の色材による良好な色相の画像を高解像度で、乾式法により容易に形成できるという顕著な効果を奏する材料及び方法である。本発明においては、使用する熱転写シートの光熱変換層と、画像形成層を機能分離することにより、任意の色相の画像を形成できると共に、両層の間に熱剥離層を設けることにより、光熱変換層中のレーザ光吸収材の転写、画像の変色（混色）を防ぐことが出来る。更には、熱剥離層として熱分解温度の低い材料を用いるため、著しく記録感度を向上させるという効果を有する。また、画像形成層の膜厚を小さくすることが出来るため、極めて高い解像力を示すという効果も奏することが出来る。本発明の熱転写シート及び画像形成方法は、ダイレクト・デジタル・カラー・プルーフの製造に利用すると特に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱転写シートの一例の断面を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の画像形成方法に使用する受像要素の一例の断面を、模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の熱転写シートと、画像形成に使用する

36

受像要素の積層状態を模式的に示す断面図である。

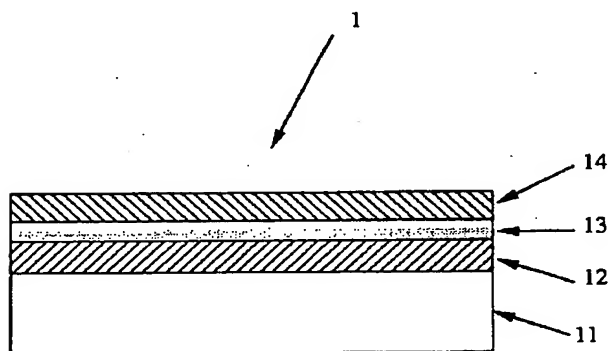
【図4】本発明の熱転写シートが、レーザ記録された状態（潜像）を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明の熱転写シートが、レーザ記録された後、剥離現象されている状態を模式的に示す断面図である。

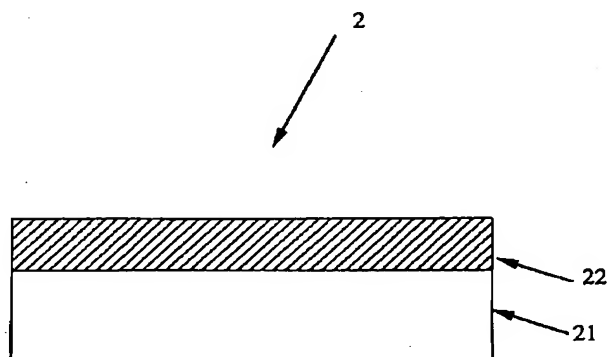
【符号の説明】

- 1 熱転写シート
- 1 1 熱転写シート支持体
- 1 2 光熱変換層
- 1 3 熱剥離層
- 1 4 画像形成層
- 2 受像要素
- 2 1 受像支持体
- 2 2 受像層
- HEL 高密度エネルギー光（レーザ光等）
- 1 4 A 高密度エネルギー光照射部分の画像形成層、
- 1 4 B 高密度エネルギー光非照射部分の画像形成層、
- 1 4 a 高密度エネルギー光照射部の接着力低下部分

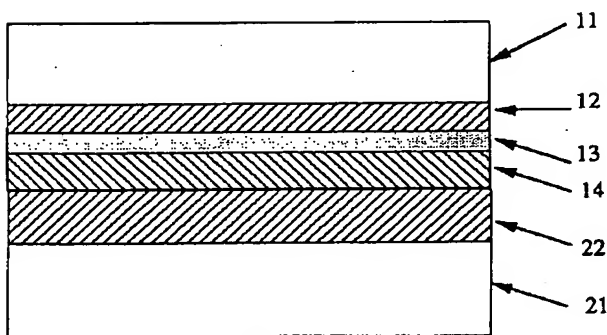
【図1】



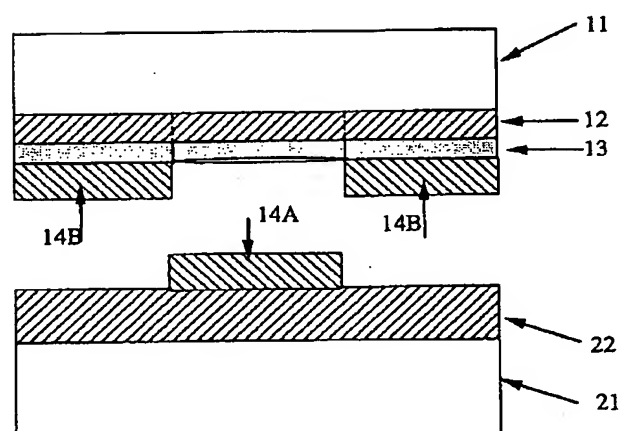
【図2】



【図3】

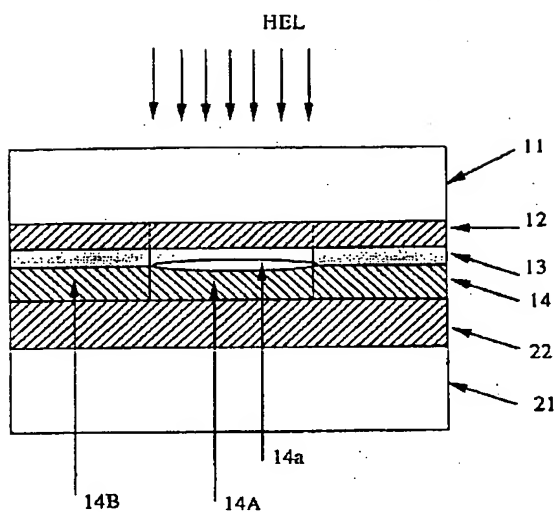


【図5】



(20)

【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

G 0 3 F 7/004
7/34識別記号
5 2 4庁内整理番号
7124-2H

F I

技術表示箇所